Vorschriften zur Darstellung chemischer, pharmazeutischer und phytochemischer Präparate

III. Band:
Phytochemische Präparate, Präparate aus pflanzlichen und tierischen Naturstoffen

Von

Prof. Dr. C. A. Rojahn

Direktor des Institutes für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle

Herausgeber:

Die Deutsche Apothekerschaft

Akademie für pharmazeutische Fortbildung

1937

Deutscher Apotheker-Verlag Dr. Hans Hösel, Berlin W 15

Pierersche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co., Altenburg, Thür.

Vorwort

Es sei auf das Vorwort zum ersten Bande (anorganische Präparate) verwiesen, in dem sich auch alle näheren Angaben über die gewählte textliche Anordnung, die bei den einzelnen Präparaten nicht besonders erwähnten Gerätschaften (kleines Inventar), über die Dauer, stöchiometrische Berechnungen, Ausbeuteangaben usw. finden. Ferner sei noch besonders auf die dort im Anhang gebrachten Berechnungsbeispiele der verschiedensten Art hingewiesen, die auch bei den Arbeiten dieses Bändchens vorteilhafte Anwendung finden können.

Zum Schlusse möchte ich darum bitten, mir eventuelle Beanstandungen, Berichtigungen und Verbesserungsvorschläge, die ich jederzeit dankbar annehmen werde, für eine spätere Verwendung mitzuteilen. Da nichts auf der Welt vollkommen ist, so kann es dieses Buch auch nicht sein.

Halle a. d. S., Sept. 1937. **C. A. Rojahn**

Anordnung des Stoffes

1. Alkohole

a) Einwertige Alkohole

1. Alcohol aethylicus

Spiritus vini, Äthylalkohol
(durch Gärung).



$C_2H_5OH = 46,05$

Ausgangsstoffe: 100 g Traubenzucker (Präp. 53, 54),
10 g Hefe,
2,5 ccm Phosphorsäure (70%ig),
2,5 ccm Ammoniakflüssigkeit (10%ig).

Geräte: Kolben 3000 und 1000, Géraufsatz (S-förmiges Rohr), Fraktionieraufsatz.

Dauer: 3—4 Tage (½).

Ausführung: Man löst den Traubenzucker, die Phosphorsäure und 2,5 ccm Ammoniak in 1500 ccm Wasser und gibt dazu eine Anreibung von 10 g Bäckereihefe. Dann wird ein Gäraufsatz, in den als Luftverschluß einige ccm Wasser kommen, aufgesetzt und die Mischung 2—3 Tage bei 30—33° C gehalten. Wenn keine CO_2-Blasen mehr den Aufsatz passieren, ist der Prozeß beendet. Der Kolben wird nun mit einem gutwirkenden, langen Fraktionieraufsatz (mit Glasperlen oder -scherben gefüllt oder ein 4—5 Kugelaufsatz) verbunden und langsam auf dem Drahtnetz oder Baboblech mit vorgelegtem Kühler die Hälfte des Inhalts abdestilliert. Das Destillat wird dann noch zweimal in gleicher Weise aus einem kleinen Kolben destilliert, wobei man den ersten Vorlauf, der aldehydhaltig ist, verwirft. Das Destillat soll etwa 200 ccm betragen und enthält etwa 50 g Alkohol. Man bestimme die Dichte und ermittle mit Hilfe einer Alkohol-Tabelle den Alkoholgehalt.

Ausbeute: Fast quantitativ, etwa 50 g.

Eigenschaften: Siehe DAB. 6, S. 654.

Vorgang: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$ (Bruttogleichung).

In Wirklichkeit ist der Gärvorgang bedeutend komplizierter. Man lese darüber in einem modernen Werke über organische Chemie nach.

Bemerkungen: Alkohol darf auf diese Weise nur als Lehrpräparat hergestellt werden. Die Darstellung zu gewerblichen Zwecken ohne behördliche Erlaubnis verstößt gegen das Branntweinmonopolgesetz und wird schwer bestraft!

Literatur: E. Schröer, Einführung in das organisch-chemische Arbeiten 1934, S. 19.

2. Alcohol cetylicus

Cetylalkohol, Hexadecylalkohol



$C_{16}H_{33}OH = 242,27$

Ausgangsstoffe: 30 g Cetaceum (Walrat),
100 ccm Petroleumbenzin,
7 g Ätzkali,
150 ccm Spiritus (vergällt),
9 g Chlorkalzium,
Äther.

Geräte: Soxhletapparat.

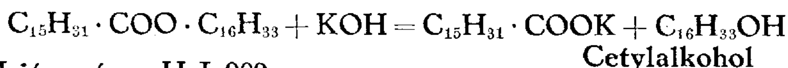
Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 30 g Walrat werden in 100 ccm Petroleumbenzin durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gelöst und eine Lösung von 7 g Ätzkali in 100 ccm Alkohol zugegeben. Nach etwa 1 Std. tritt Verdickung der Flüssigkeit ein, die durch Zusatz von 50 ccm Alkohol beseitigt wird. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 Tage bei Zimmertemp. gestanden hat, rührt man eine Lösung von 9 g wasserfreiem Chlorkalzium in 20 ccm Wasser hinzu und destilliert die Lösungsmittel möglichst im Vakuum ab. Der Rückstand wird bei 40—50° getrocknet, gepulvert und im Soxhletapparat mit Äther extrahiert. Der Äther wird abdestilliert und von dem zurückbleibenden Cetylalkohol die Verseifungszahl bestimmt, die praktisch gleich 0 sein soll. Der extrahierte Rückstand kann zur Darstellung von Palmitinsäure (Präp. 13) dienen.

Ausbeute: 12—16 g.

Eigenschaften: Farblose, kristallinische Masse vom F 49—50°. Unlöslich in H_2O, löslich in Äther, Chloroform, Alkohol.

Vorgang: Der im Walrat enthaltene Palmitinsäure-Cetylester wird verseift, die Palmitinsäure durch $CaCl_2$ in das ätherunlösliche Ca-Salz übergeführt und der Cetylalkohol extrahiert.



$$C_{15}H_{31} \cdot COO \cdot C_{16}H_{33} + KOH = C_{15}H_{31} \cdot COOK + \underset{\text{Cetylalkohol}}{C_{16}H_{33}OH}$$

Literatur: H. I, 909.

3. Alcohol myricylicus

Myricylalkohol, Melissylalkohol



$C_{29}H_{59} \cdot CH_2OH = 424,26$

Ausgangsstoffe: 10 g Carnaubawachs,
250 ccm Xylol,
etwa 250 ccm leicht siedenden Petroläther (40°),

etwa 125 ccm hochsiedend. Petrolbenzin (Kp. ~100°),
18 g Kalihydrat,
300 ccm Alkohol (vergällt),
etwa 275 g Kochsalz,
125 ccm 0,5%ige Salzsäure,
geglühtes Natriumsulfat.

Geräte: Rundkolben 1000, große Saugflasche 1000, große Nutsche, Soxhletapparat, Sandbad, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 3 Tage (½).

Ausführung: 50 g Carnaubawachs werden in 250 ccm Xylol gelöst und mit 300 ccm einer 6%igen alkohol. Kalilauge unter Beigabe einiger Tonsplitter (sonst leicht Siedeverzug!) bis zur völligen Verseifung (2—3 Std.) im Wasserbade am Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird in 1 l kalte gesättigte Kochsalzlösung (etwa 25%ig) gegossen, der Niederschlag abgenutscht, mit verdünnter Kochsalzlösung ausgewaschen und getrocknet. Die trockene Masse wird grob gepulvert und dann mit wasserfreiem Petroläther (mit geglühtem Natriumsulfat trocknen!) im Soxhletapparat extrahiert. Die erste halbe Stunde nimmt man niedrig siedenden Petroläther (40°), und dieser Auszug wird beiseitegestellt, da er fast nur Verunreinigungen enthält. Dann wird die Extraktion mit hochsiedendem Petrolbenzin (über 100°) auf dem Sandbade fortgesetzt, bis der F. der extrahierten Bestandteile 95° übersteigt, was etwa 40—50 Std. dauert. Die nicht gelösten Anteile werden auf Cerotinsäure (Präp. 19) verarbeitet. Das Lösungsmittel wird aus dem Extrakt abdestilliert, der Rückstand mit dem halben Gewicht an niedrig siedendem Petroläther (40°) gekocht, nach dem Erkalten abgesaugt und ausgepreßt.

Den Rückstand schüttelt man tüchtig mit 125 ccm 0,5%iger warmer Salzsäure, läßt erkalten, saugt den Melissylalkohol ab und trocknet ihn. Er wird dann nochmals in der etwa 15fachen Menge leicht siedenden Petroläthers gelöst, filtriert und zur Verdunstung und Kristallisation beiseitegestellt. Sind die Kristalle noch nicht schön, so kann auch aus Äther umkristallisiert werden.

Ausbeute: 15—18 g.

Eigenschaften: Weiße Kristalle vom F. 85°.

Vorgang: Das zugesetzte Xylol fördert die Verseifung des an sich schwer verseifbaren Cerotinsäure-Myricylesters, da die Löslichkeit besser ist als in Alkohol und die Temp. höhergetrieben werden kann. Die Seife muß zur Extraktion grob gepulvert und mit wasserfreiem Petroläther ausgezogen werden, weil sonst die Masse zusammenklebt. Das Umschmelzen des Melissylalkohols aus sehr verd. Salzsäure hat den Zweck, etwa vorhandene Kaliumalkoholate und Seife zu zersetzen.

Bemerkungen: Myricylalkohol findet sich frei im Lorbeerfett, als Palmitinsäureester im Bienenwachs und als Cerotinsäureester im Carnaubawachs vor. Es ist ein einwertiger primärer Alkohol.

Literatur: W. 67.

4. Cholesterin

(aus Pferdehirn; aus Gallensteinen s. Präp. 5)



$C_{27}H_{45}OH = 386{,}36$

Ausgangsstoffe: 500 g Pferdehirn,
1500 g gebrannter Gips,
etwa 1000 ccm Azeton,
etwa 100 ccm Äther,
etwa 100 ccm Alkohol,
100 g Seesand.

Geräte: Große Reibschale, Destillationskolben 750—1000, Rollflasche 1500—2000.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 500 g von den Häuten befreites Pferdehirn werden durch den Wolf gedreht und mit 1000 g Sand und 1500 g Gips zerrieben. Nach einigen Stunden ist die Masse erhärtet und kann gepulvert werden. Man zieht nun in einer Flasche von 1500—2000 ccm Fassungsvermögen unter öfterem Umschütteln wiederholt mit je 500 ccm Azeton bei Zimmertemp. aus, indem man von den filtrierten Auszügen jedesmal das Azeton abdestilliert bis Kristallisation erfolgt. Das abdestillierte Azeton ist weiter zum Extrahieren zu benutzen. Die erhaltenen Kristalle sind aus einem Gemisch von gleichen Teilen Äther und Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umzukristallisieren.

Ausbeute: 15—20 g.

Eigenschaften, Prüfung und Reaktionen s. Präp. 5.

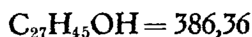
Vorgang: Bindung des Wassers an Gips und Extraktion des Cholesterins mit Azeton aus dem dann gut ausziehbaren Pulver.

Bemerkungen: Das Cholesterin ist in der belebten Natur sehr verbreitet und stellt einen wichtigen Zellbestandteil dar, der in jeder entwicklungsfähigen Zelle vorhanden ist. In der pflanzlichen Zelle entspricht ihm das Phytosterin. Man kennt vom Cholesterin außerdem eine Reihe von Isomeren. Die chemische Konstitution ist seit kurzem aufgeklärt. Dabei wurden interessante Zusammenhänge mit anderen lebenswichtigen Stoffen festgestellt. Cholesterin ist ein sekundärer cyclischer Alkohol. Siehe Bem. zu Acid. glycocholicum, Präp. 47.

Literatur: A. 99.

5. Cholesterin

(aus Gallensteinen, aus Gehirn; s. Präp. 4)


$C_{27}H_{45}OH = 386{,}36$

Ausgangsstoffe: Gallensteine.
Geräte: —.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: 5—10 g Gallensteine werden gewaschen, getrocknet, pulverisiert, zweimal mit etwa 50 ccm Wasser ausgekocht und abfiltriert. Das Filtrat wird verworfen. Der Filterrückstand wird in einem kleinen Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbade am Steigrohr oder Kühler mehrmals mit wenig heißem Alkohol ausgekocht, und zwar so lange, als noch etwas herausgelöst wird. Dann wird heiß durch ein kleines Faltenfilter filtriert und die vereinigten Filtrate, falls sie gefärbt sind, nach Zusatz von wenig Wasser (bis zur beginnenden Trübung) durch Kochen mit Tierkohle entfärbt, wieder filtriert und zur Kristallisation beiseitegestellt.
Ausbeute: Bis zu 80% des Ausgangsmaterials.
Eigenschaften: Aus Chloroform oder wasserfreiem Äther feine seidenglänzende Nadeln, aus wäßrigem Alkohol rhombische Tafeln, die sich fettig anfühlen und perlmutterartig glänzen. Löslich in Äther, Chloroform, Azeton, Benzol und heißem Alkohol; unlöslich in H_2O; optisch aktiv. F. 148,5°.

Prüfung und Reaktionen:

1. Eine Spur Cholesterin wird in 2 ccm Chloroform im Reagenzglase gelöst, ebensoviel konz. H_2SO_4 zugefügt und gelinde geschüttelt. Das Chloroform färbt sich blutrot. (Reaktion von Salkowski.)
2. Eine gleiche Chloroformlösung wird mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid versetzt. Dann läßt man unter Abkühlen tropfenweise konz. H_2SO_4 zufließen. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend rosarot, dann dauernd blau (Reaktion von Liebermann und Burchard).

Bemerkungen: Siehe Präp. 4.
Literatur: St. 113.

6. Euphorbon


$C_{20}H_{36}O$ (?)

Ausgangsstoffe: 100 g Euphorbiumharz,
200 g Seesand,
etwa 250 ccm Petroläther (Kp 40°),
100—200 ccm 80%iger Alkohol,
100—200 ccm Azeton.

Geräte: Großer Soxhletapparat, großer Mörser.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: 100 g Euphorbium werden in einen mit einem Tuch überdeckten Mörser mit 200 g gereinigtem Seesand verrieben (Vorsicht, giftig!) und das Gemisch im Soxhlet mit Petroläther so lange extrahiert, bis dieser nichts mehr aufnimmt (etwa 10 Std.). Der Kolben soll wenigstens 200 ccm Petroläther enthalten, oder aber man ersetzt etwa alle 3 Std. den Extrakt durch frischen Petroläther. Falls sich am Boden des Kolbens eine zähflüssige Schicht gebildet hat, wird diese einige Male mit Petroläther ausgekocht und dieser mit dem vorher abgegossenen vereinigt. Die Auszüge werden durch freiwilliges Verdunsten von Petroläther befreit, wobei sich das Euphorbium kristallinisch ausscheidet. Die gesammelten Kristalle werden mit 25 ccm kaltem 50%igem Alkohol gewaschen, dann zweimal aus siedendem 80%igem Alkohol und schließlich aus siedendem Azeton umkristallisiert.

Ausbeute: 10—25 g.

Eigenschaften: Weiße, geruch- und geschmacklose Kristalle von neutraler Reaktion, F. 115—116°.

Vorgang: Euphorbium ist der erhärtete Milchsaft von Euphorbia resinifera. Die Isolierungsmethode beruht darauf, daß Euphorbon in Petroläther leicht löslich ist, während die Begleitsubstanzen Euphorbinsäure, Euphorboresen, Gummi und Salze der Apfelsäure darin sehr schwer löslich sind. Um ein Zusammenkleben zu verhindern und die Oberfläche zu vergrößern, wird mit Sand vermischt.

Bemerkungen: Euphorbon wurde in etwa 20 Euphorbiaarten nachgewiesen. Er ist ein Resinol, ein Harzalkohol. Chemisch ist noch nicht viel darüber bekannt, sogar die empirische Formel scheint noch nicht einmal festzustehen.

Literatur: W. 103.

b) Mehrwertige Alkohole

7. Glycerinum

Glyzerin (aus Ölen und Fetten)



$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH = C_3H_8O_3 = 92{,}06$

Ausgangsstoffe:

500 g Öle oder Fette bzw. die Verseifungsflüssigkeiten hiervon, wie sie z. B. bei der Darstellung von Ölsäure (Präp. 15) und Palmitinsäure (Präp. 13) erhalten wurden,

300 ccm Alkohol,

100 ccm Äther.

Geräte: Scheidetrichter 500, Vakuumdestillationsvorrichtung, Claisenkolben 50—100.

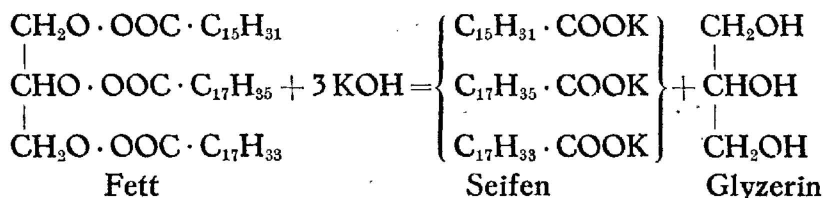
Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Geht man bei diesem Präparat vom Fett oder Öl selbst aus (mindestens 300—500 g), so muß dieses zunächst durch Kochen mit Alkali verseift werden. Aus der Seifenlauge werden die Fettsäuren (werden gesondert weiterverarbeitet; s. Fettsäuren) durch Säuren ausgefällt und die wäßrige Mutterlauge nach der Abtrennung der Fettsäuren mit Natriumkarbonat neutralisiert. Benutzt man die Verseifungsflüssigkeiten von der Darstellung von Ölsäure, so setzt man hier ein, auch kann in gleicher Weise die Mutterlauge von der Seifenherstellung genommen werden, aus der man mit Kochsalz die Hartseifen ausgeschieden hat. Die neutralisierten Flüssigkeiten werden bei einer 80° nicht übersteigenden Temp. (am besten im Vakuum) bis zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit etwa der dreifachen Menge eines Gemisches von 3 T. Alkohol und 1 T. Äther ausgezogen, filtriert, das Lösungsmittel auf dem Wasserbade aus einem Fraktionierkolben abdestilliert und der Glyzerinrückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat wird mit der gleichen Menge Wasser gemischt, falls die Lösung gefärbt ist, mit etwas Tierkohle erwärmt, filtriert, bei niedriger Temp. eingedampft zur Entfernung flüchtiger Fettsäuren, Rückstand mit dem Alkohol-Äther-Gemisch aufgenommen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und nach dem Abdestillieren des Äthers und Alkohols nochmals im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: Etwa 10% von der angewandten Fettmenge.

Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 321.

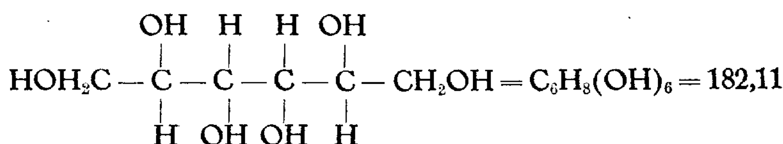
Vorgang. Das Glyzerin ist in den Ölen und Fetten mit Fettsäuren verestert. Bei der Verseifung mit Alkali werden diese gespalten, wobei einerseits Seife, andererseits Glyzerin entsteht. Dieses findet sich nach der Zerlegung der Seifen mittels Säuren als wasserlöslicher Anteil in der abgetrennten wäßrigen Mutterlauge. Letztere müssen vor dem Eindampfen genau neutralisiert werden, da sich andernfalls Zersetzungsprodukte, wie z. B. das übelriechende Akrolein, bilden. Aus demselben Grunde dampft man auch im Vakuum ein.



$$\begin{array}{l} CH_2O\cdot OOC\cdot C_{15}H_{31} \\ | \\ CHO\cdot OOC\cdot C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2O\cdot OOC\cdot C_{17}H_{33} \\ \text{Fett} \end{array} + 3\,KOH = \left\{\begin{array}{l} C_{15}H_{31}\cdot COOK \\ C_{17}H_{35}\cdot COOK \\ C_{17}H_{33}\cdot COOK \\ \text{Seifen} \end{array}\right\} + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Glyzerin} \end{array}$$

Literatur: W. 65.

8. Dulcit



Ausgangsstoffe: 50 g Dulcitmanna, Manna von Madagaskar.
Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man kocht die zerriebene Manna einige Male mit mit je 100 ccm Wasser aus, filtriert, entfärbt eventuell mit etwas Tierkohle, filtriert nochmals und kühlt in Eis ab. Der Dulcit wird abgesaugt und nötigenfalls nochmals aus Wasser oder aus Alkohol umkristallisiert. Die Mutterlaugen geben beim Einengen und Abkühlen noch eine weitere Kristallisation.

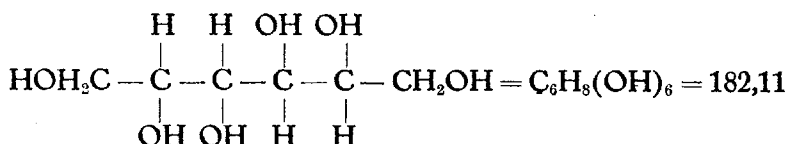
Ausbeute: Wechselnd, je nach Qualität der Manna.

Eigenschaften: Monokline Säulen vom F. 188°. Löslich in 47,8 T. H_2O von 4° und in 1,7 T. H_2O von 100°. Viel schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Bemerkungen: Wie in der gewöhnlichen Manna der Mannit und in den Früchten von Sorbus ancuparia der Sorbit, so kommt in der Dulcitmanna der Dulcit vor. Alle drei sind sechswertige Alkohole. Die vier mittleren C-Atome sind asymetrisch, und dies hat das Auftreten einer größeren Anzahl von stereoisomeren Formen zur Folge, denen allen dieselbe Strukturformel zukommt, und die sich nur durch die räumliche Anordnung der Atome um dasselbe Kohlenstoffgerüst unterscheiden. Das ergibt sich daraus, daß sie mit HJ sämtlich zu einer Verbindung mit normaler Struktur, dem Hexyljodid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ reduziert werden. Siehe Mannit Präp. 9; Sorbit Präp. 10.

Literatur: V. 1937. II, 48.

9. d-Mannit



Ausgangsstoffe: 100 g Manna,
750 ccm Alkohol, vergällt (90%ig).
Geräte: Rundkolben 750—1000, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 100 g zerkleinerte Manna werden zirka ½ Std. mit 500 ccm Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Man filtriert heiß und behandelt den Rückstand nochmals mit 250 ccm Alkohol in gleicher Weise. Der sich in der Kälte ausscheidende Mannit wird aus 40%igem Alkohol, den man sich aus dem abdestillierten Alkohol herstellt, einmal unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es lohnt sich nicht, die Mutterlaugen auf Mannit zu verarbeiten.

Eigenschaften: Weiße, seidenglänzende Kristalle, F. 165—166°. 100 T. H_2O lösen 19 g; 100 T. Pyridin 0,47 g; 100 T. absol. Alkohol (14°) 0,07 g. $[\alpha]_D = -0,303°$ (ohne Lösungsmittel). Auf Zusatz von Borsäure oder borsauren Salzen beobachtet man eine Rechtsdrehung bis $+45°$. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

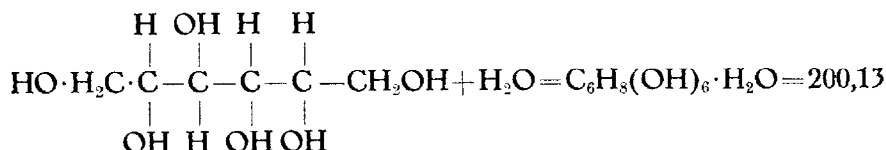
Ausbeute: 30—55 g, je nach Güte der Manna.

Vorgang: In der Manna, dem Safte der Mannaesche, befinden sich neben Mannit u. a. Traubenzucker, Schleim, Aschenbestandteile, die nicht mit Alkohol in nennenswertem Maße extrahierbar sind und daher auf diese Weise gut getrennt werden können.

Bemerkungen: Mannit ist ein im Pflanzenreiche, besonders bei den Pilzen, weit verbreiteter Körper. Es findet sich weiter in Wurzelknollen (Aconitum, Daucus usw.), in der Wurzelrinde von Punica granatum, in den Blättern von Syringa vulg. und in einigen Algen, kann aber auch aus den meisten Zuckerarten durch die weitverbreiteten Mannitbakterien gebildet werden. Chemisch ist Mannit ein sechswertiger Alkohol wie der Dulcit (Präp. 8) und Sorbit (Präp. 10).

Literatur: W. 55.

10. d-Sorbit



Ausgangsstoffe: 1000 g Vogelbeeren,
5—10 g Hefe,
Bleiessig,
Schwefelwasserstoff,
30—50 g Benzaldehyd,
Barytwasser,
0,5%ige Schwefelsäure,
50%ige Schwefelsäure,
100—150 ccm Alkohol (vergällt),
500 ccm Äther.

Geräte: Rundkolben 2000, Vakuumabdampfvorrichtung, Scheidetrichter 500, mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer 8—10 Tage (½).

Ausführung: Der Preßsaft (etwa 500 ccm) der Vogelbeeren und die Nachpresse mit 500 ccm Wasser werden mit 5—10 g Bierhefe so lange bei einer Temp. von etwa 30° vergoren, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit Fehlingsche Lösung beim Kochen nicht mehr reduziert. Dann versetzt man mit Bleiessig bis keine Fällung mehr entsteht (Prüfung des Filtrates!), läßt absetzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit, filtriert, zentrifugiert den Rest und entbleit das höchstens hellgelbe Gesamtfiltrat mit Schwefelwasserstoff. Es wird wieder dekantiert und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, auf 0° abgekühlt und mit der gleichen Gewichtsmenge 50%iger Schwefelsäure sowie mit ⅕ mehr als der Gewichtsmenge frisch destilliertem Benzaldehyd versetzt. Man rührt gut durch und läßt mehrere Stunden im Eisschrank stehen. Der weiße Kristallbrei von Dibenzalsorbit wird alsdann abgesaugt, sehr gründlich mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Produkt, das etwa 20% Feuchtigkeit enthält, wird am besten noch halbfeucht weiterverarbeitet. Dazu suspendiert man in 0,5%iger Schwefelsäure (200 ccm auf je 10 g), gibt 50 ccm Alkohol hinzu und hydrolysiert unter Kochen am Rückfluß bis alles in Lösung gegangen ist, läßt erkalten und äthert Benzaldehyd und Benzoesäure aus. Darauf entfernt man die Schwefelsäure durch Barytwasser (Überschuß vermeiden!), läßt absetzen, dekantiert, filtriert von $BaSO_4$ und dampft im Vakuum auf etwa 200 ccm ein. Nun entfärbt man mit Tierkohle, dampft weiter im Vakuum zum dicken Sirup ein, verrührt diesen mit etwas Alkohol und läßt zur Kristallisation stehen. Das Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Sollte die erste Kristallisation auch nach mehrtägigem Stehen nicht beginnen, so extrahiert man die halbfeste Sirupmasse mehrfach mit kaltem Alkohol, den man in einer Schale an der Luft langsam verdunsten läßt. Man erhält, oft erst im Laufe einer Woche, Kristalle von Sorbit, die man zum Animpfen des Sirups benutzt. Umzukristallisieren aus Wasser.

Ausbeute: Stark wechselnd, je nach Frische und Reifungszustand der Beeren, beispielsweise im Oktober 35—45 g (im August nur etwa 15 g).

Eigenschaften: Farblose Kristallnadeln, löslich in H_2O und Alkohol. F. 75°. Aus Alkohol F. unscharf 87—95°, aus H_2O nach dem Trocknen F. 112°.

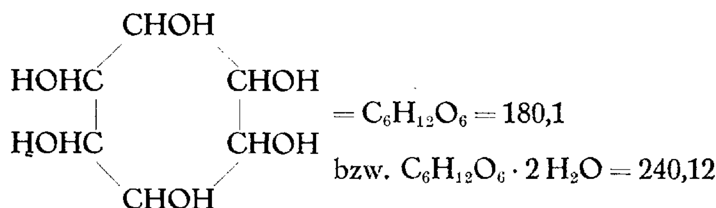
Vorgang: In den Vogelbeeren ist der Sorbit neben Glukose, Fruktose, Saccharose, Sorbose, Apfelsäure und anderen Stoffen enthalten. Die anderen Kohlenhydrate werden durch Hefe vergoren

und dadurch entfernt. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Bleiessig. Schließlich wird der Sorbit in den gut kristallisierenden Dibenzalsorbit (F. 162°) übergeführt, der beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wieder gespalten wird. Nach Entfernung der dabei entstehenden Benzoesäure und des Benzaldehyds mit Äther und der freien H_2SO_4 mit Baryt wird zur Kristallisation gebracht.

Bemerkungen: Sorbit, ein sechswertiger Alkohol, kommt in vielen Früchten, u. a. von Mespilus, Prunus- und Pirusarten, besonders reichlich aber in den Früchten von Sorbus aucuparia vor. Der Gehalt hängt vom Reifungszustand und dem Standort ab und schwankt zwischen 1,5—7,0%. Auf das Vorkommen in Obstsäften baut sich das Verfahren zum Obstweinnachweis in Traubenwein als Dibenzalsorbit auf. Hat man größere Mengen Vogelbeeren zur Verfügung, so kann man sie in einer Flasche mit 15%igem Alkohol bedeckt einige Monate lang aufheben. Vor der Vergärung muß natürlich zunächst der Alkohol abdestilliert werden!

Literatur: C. 1936. II, 3763; Arch. d. Pharm. 1931. **269.** 68.

11. Inosit



Ausgangsstoffe: 1 kg grüne, frische Bohnen,
etwa ½ l Azeton,
etwa ½ l Alkohol (vergällt),
Bleiessig,
Ammoniak,
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Fleischwolf, Vakuumabdampfvorrichtung, Heißwassertrichter, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: Das betreffende Material wird möglichst fein zerhackt, dann mit etwa gleichen Gewichtsteilen Azeton verrührt. Nach etwa 24 Std. wird abgesaugt. Vom Filtrat wird das Azeton im Vakuum entfernt und die wäßrige Lösung filtriert. Jetzt wird Bleiessig zur Entfernung der noch vorhandenen Eiweißstoffe zugesetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Ein Überschuß wird vermieden. Dann wird abgesaugt oder zentrifugiert. Das Filtrat wird

nun mit einem filtrierten Gemisch von Bleiessig und Ammoniak versetzt, wodurch der Inosit gefällt wird. Der Niederschlag wird in Wasser verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat wird auf 100 ccm eingeengt und kochend heiß mit dem 3—4fachen Vol. heißen Alkohols versetzt. Entsteht dabei sofort ein Niederschlag, so wird von diesem abgegossen oder mit Hilfe eines heizbaren Trichters abfiltriert. — Haben sich im Laufe von 24 Std. Inositkristalle abgesetzt, so werden diese isoliert und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. — Den beim Zusatz vom heißen Alkohol erhaltenen Niederschlag kann man noch auf Inosit verarbeiten, indem man ihn in wenig heißem Wasser löst und die Lösung mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol versetzt. — Sollte der Inosit nicht auskristallisieren, so gibt man zu der mit Alkohol versetzten Lösung so viel Äther, daß eben eine Trübung entsteht. Der Inosit scheidet sich dann in perlmutterglänzenden Kristallen innerhalb von 24 Std. ab.

Ausbeute: Einige Gramm.

Eigenschaften: Inosit kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser, die er bei 100° abgibt. Der F. der trockenen Verbindung liegt bei 218—219°. Er löst sich leicht in H_2O (etwa 1:7); in reinem Alkohol und Äther ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt süß. Inosit gärt nicht mit Hefe, ist optisch inaktiv, gibt natürlich auch keine Reduktionsproben wie die Zuckerarten.

Prüfung: Scherersche Probe: Eine kleine Menge Inosit wird in einem Schälchen mit HNO_3 erhitzt und fast bis zur Trockne gebracht. Zum Rückstand wird etwas NH_3 und 1 Tr. $CaCl_2$-Lösung gesetzt, worauf vorsichtig zur Trockne verdampft wird. Es entsteht eine schöne rosarote Färbung (Rhodizonsäure).

Seidelsche Probe: Sie wird genau wie die Scherersche Probe vorgenommen, doch wird statt der Kalziumchlorid- eine Strontiumazetatlösung verwandt. Es entsteht eine Grünfärbung mit violettem Niederschlag.

Probe nach Gallios: Eine Inositlösung wird nahezu zur Trockne eingedampft, dann mit einem Tropfen Merkurinitratlösung versetzt und zur Trockne verdampft. Es entsteht ein gelblichweißer Rückstand. Dieser färbt sich beim vorsichtigen Erhitzen dunkelrosenrot. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, tritt aber beim Erhitzen wieder auf.

Vorgang: Inosit findet sich in erheblicher Menge in dem Saft der grünen Bohnen, in geringer Menge in tierischen Organen, so im Herzmuskel und in der Leber, namentlich in denen von Trinkern. Mittels Bleiessig werden die Eiweißstoffe aus dem Bohnenpreßsaft ausgefällt und dann mittels ammoniakalischem Bleiessig der Inosit.

Bemerkungen: Inosit oder Zyklohexanhexol $C_6H_6(OH)_6$ ist ein zyklischer Zucker, der mit den Hexosen nicht nur in der empirischen Formel, sondern auch im süßen Geschmack übereinstimmt. Inosit ist in einer optisch inaktiven nicht spaltbaren, zwei optisch-aktiven und einer razemischen spaltbaren Form bekannt. d- und l-Inosit sind insofern von Interesse, als sie den ersten Fall von optischer Aktivität einer Verbindung ohne asymetrisches Atom darstellen.

Literatur: W. 200.

2. Säuren

I. Aliphatische Säuren

a) Einbasische Fettsäuren

12. Acidum butyricum

n-Buttersäure



$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH = 88{,}1$

Ausgangsstoffe: 100 g Kartoffelstärke,
0,1 g Kaliumphosphat,
0,02 g Magnesiumphosphat,
1,0 g Ammoniumchlorid,
50,0 g Kalziumkarbonat,
eine Handvoll Heu.

Geräte: Emaillekochtopf etwa 3000, Rollflasche 2500, Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 250, 750.

Dauer: 12—14 Tage (½).

Ausführung: Man erwärmt in einem Emailletopf 2 l Wasser auf 40° und fügt dazu eine wäßrige Anreibung von 100 g Kartoffelstärke und die oben angegebenen Salze, ferner ein Heuinfus, das man auf folgendem Wege bereitet: man digeriert eine Handvoll Heu mit 250 ccm Wasser 4 Std. lang bei 36°, filtriert und erhitzt das Filtrat 5—15 Min. lang zum Kochen. Es werden dadurch alle von der Oberfläche des Heues herrührenden Pilzsporen getötet, mit Ausnahme der Dauersporen des Bazillus, der für die Buttersäuregärung geeignet ist. Die obige Gärflüssigkeit bringt man dann in eine Flasche, setzt einen Wattebausch auf und hält sie einige Zeit auf 35—40°, worauf bald die Gärung einsetzt. Nach zehntägigem Stehen in der Wärme wird abfiltriert, falls nicht neutral, mit Soda

neutralisiert und auf dem Drahtnetze und zum Schluß auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingedampft. Dann wird mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt, wobei der von dem Extrakt abdestillierte Äther zum erneuten Ausschütteln benutzt wird; die Ätherlösung konzentriert, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Ätherrückstand wird destilliert. Die Buttersäure geht zwischen 150—170° über und wird nochmals fraktioniert, wobei sie bei 162° destilliert.

Ausbeute: Etwa 35 g Buttersäure und 5 g Essigsäure neben 0,3 g Bernsteinsäure.

Eigenschaften: Der Essigsäure ähnlich, in verdünntem Zustande aber unangenehm schweißartig riechende Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur erstarrt und bei —7,9° schmilzt.

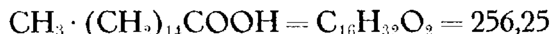
Kp. 162,3° (Korr.). D 19,1° = 0,9599.

Vorgang: Durch den Bacillus acidi butyrici, der sich beispielsweise am Heu findet, werden Kohlenhydrate, wie die Stärke, in der Hauptsache zu Buttersäure vergoren.

Literatur: V. II, 102.

13. Acidum palmitinicum

Palmitinsäure



$CH_3 \cdot (CH_2)_{14}COOH = C_{16}H_{32}O_2 = 256{,}25$

Ausgangsstoffe: 100 g Japanwachs,
75 g Kalilauge (40%ig),
20%ige Salzsäure,
0,5%ige Salzsäure,
etwa 500 ccm Alkohol (60%ig).

Geräte: Porzellanschale 750, Becherglas 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche, eventuell Vakuumdestillationsvorrichtung.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Man erhitzt 100 g Cera japonica mit 75 g 40%iger KOH 1 Std. lang in einer Porzellanschale unter Umrühren auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 500 ccm siedendem H_2O und filtriert heiß. Das heiße Filtrat wird mit 20%iger HCl so lange versetzt, bis keine weitere Ausscheidung erfolgt. (Die Mutterlauge kann nach der Vorschrift Präp. 7 auf Glyzerin verarbeitet werden.) Damit die abgeschiedene Palmitinsäure sich gut abscheidet, ist eventuell noch einige Zeit zu erhitzen. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Palmitinsäure abgehoben und mit 0,5%iger HCl noch einmal aufgeschmolzen. Die erstarrte Säure wird pulverisiert, mit 200 ccm H_2O ausgewaschen und schließlich aus 300—400 ccm 60%igem siedendem Alkohol umkristallisiert. Man reinigt eventuell

weiter durch Destillation unter vermindertem Druck. Bei 100 mm Druck ist der Kp. 272°.

Ausbeute: 35—50 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, F. 62°.

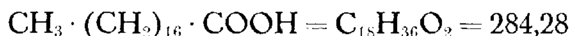
Vorgang und Bemerkungen: Das Japanwachs ist kein Wachs im eigentlichen Sinne, sondern ein Glyzerinfett, das wegen der Abwesenheit niedrigschmelzender Ölsäuren usw. einen ziemlich hohen F. hat. Bei der Verseifung mit KOH entsteht wie üblich Kaliseife und Glyzerin. Aus ersterer wird die Palmitinsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch nochmaliges Aufschmelzen vom Glyzerin befreit. Da die Palmitinsäure noch durch geringe Mengen Salze und andere Säuren, wie z. B. Japansäure, verunreinigt ist, wird sie aus verd. Alkohol umkristallisiert und eventuell noch im Vakuum destilliert (Korkstopfen verwenden!). Die anderen Begleitsubstanzen des Japanwachses, wie auch die unverseifbaren Bestandteile werden durch Filtration der Seifenlösung entfernt.

Literatur: W. 63.

14. Acidum stearinicum

Stearinsäure (aus Ölsäure)

Fetthärtung, katalytische Hydrierung



$$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH = C_{18}H_{36}O_2 = 284{,}28$$

Ausgangsstoffe: 30 g Lebertran oder 30 g Ölsäure,
Nickelkatalysator,
etwas Petroläther und Benzol.

Geräte: Bombenrohr 40 cm lang, Wasserstoffbombe oder großer Kipp, Zentrifuge.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung:

I. Herstellung des Katalysators

Man fällt eine Lösung von 10 g Nickelnitrat in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 12 g Kaliumchromat in 100 ccm Wasser und setzt dann noch etwas Pottaschelösung hinzu. Der braune Niederschlag wird abzentrifugiert und im Zentrifugenglas mehrmals gründlich bis zur Alkalifreiheit mit Wasser gewaschen.

Das Nickelchromat wird dann getrocknet (siehe unten), gepulvert und möglichst im Hydriergefäß selbst im Wasserstoffstrom vorsichtig erhitzt. Unter Aufglühen schlägt die Farbe zunächst von schokoladenbraun nach grünlich um. Man erhitzt vorsichtig weiter bis das Pulver durch und durch schwarz aussieht, wobei man jedoch

eine zu starke Erhitzung vermeiden muß. Von der guten Beschaffenheit des Katalysators hängt der Erfolg beim Fetthärtungsversuch ab.

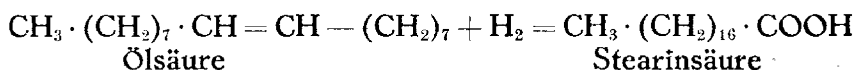
II. Hydrierung von Lebertran bzw. Darstellung von Stearinsäure

Man bringt in ein etwa 40 cm langes, unten zugeschmolzenes etwa 2 cm weites sogenanntes Bombenrohr 3 g Nickelchromat, führt durch einen an der einen Seite etwas eingekerbten Korkstopfen ein dünnes, unten fein ausgezogenes Gaseinleitungsrohr, oder besser ein Gaseinleitungsrohr mit Schottscher Glasfritte bis auf den Boden des Rohres und verdrängt durch Wasserstoffeinleiten die Luft aus dem Rohr. Dann befestigt man das Rohr in waagerechter Stellung, verteilt durch Klopfen den Katalysator auf eine etwa 10 ccm lange Schicht und reduziert wie unter I. angegeben. Man läßt im H_2-Strome erkalten, übergießt unter weiterem Durchleiten von H_2 mit 30 g Lebertran oder 30 g frisch destillierter Ölsäure und erhitzt unter stetem Durchleiten von H_2 6—8 Stunden im Ölbade auf 210—220°. Nach dem Erkalten löst man in einem Gemisch von Petroläther und etwas Benzol, zentrifugiert vom Katalysator ab, schüttelt mit konz. Salzsäure aus, trennt, filtriert, verdampft die Petrolätherlösung und erhitzt kurze Zeit auf 150°. Nach dem Abkühlen erstarrt die Masse. Hydriert man reine destillierte Ölsäure selbst, so geht die Reduktion bedeutend schneller vor sich und ist meist schon nach 2—3 Stunden beendet. Die erhaltene Stearinsäure wird aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 28—29 g.

Eigenschaften: Farb- und vollständig geruchlose Fettmasse bei Lebertran. F. etwa 40°, bzw. schuppige Kristalle von Stearinsäure bei der Hydrierung von Ölsäure; aus Alkohol kristallisiert F. etwa 60—62°.

Vorgang: Unsere Öle enthalten als flüssige, ungesättigte Säuren bzw. deren Glyzerinester die Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und die Trane noch die schlecht riechende Chlupanodonsäure. Bei der Hydrierung werden Doppelbindungen aufgehoben und es entsteht aus den obigen Säuren mit 1—3 Doppelbindungen die feste, gesättigte Stearinsäure, deren Glyzerinester ein festes Fett bildet. Diese Hydrierung wird durch Katalysatoren vermittelt. Zum Beispiel:



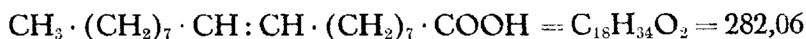
$$\underset{\text{Ölsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH - (CH_2)_7} + H_2 = \underset{\text{Stearinsäure}}{CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH}$$

Diese Fetthärtung ist heute für die Margarinefabrikation von größter Bedeutung. Auch schlecht riechende, gefärbte Trane geben dabei farb-, geschmack- und geruchlose Fette.

Literatur: —.

15. Acidum oleïnicum

Ölsäure



$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH = C_{18}H_{34}O_2 = 282{,}06$

Ausgangsstoffe: 100 g Mandelöl (Oleum Amygdalarum),
25 g Natriumhydroxyd,
30 g Natriumchlorid,
150—250 ccm Äther,
Bleiazetat.

Geräte: Porzellanschale 1000, Saugflasche 500, mittlere Nutsche, Soxhletapparat, Becherglas 1000, Scheidetrichter 250, Fraktionierkolben 250, Vakuumdestillationsvorrichtung, Claisenkolben 100.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man verseift in der Schale auf dem Wasserbad unter Rühren 100 g Mandelöl mit einer Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser. Mit 300 ccm kochendem Wasser verdünnen und 120 g Kochsalzlösung (1 + 3) zugeben. Kochen, bis vollständige Abscheidung eingetreten ist. Nach dem Erkalten wird die Seife mit 50 g kaltem Wasser durchgearbeitet und dann abgepreßt. Man löst nun die Natronseife im Becherglase (1000) in 500 g heißem Wasser und fällt mit einer 10%igen Bleiazetatlösung. Nach dem Erkalten werden die Bleisalze abgesaugt und bei 50° getrocknet. (Aus der Mutterlauge läßt sich das Glyzerin gewinnen. Siehe Präp. 7.) Man extrahiert nun die zerriebenen Salze im Soxhlet mit trockenem Äther und versetzt den ätherischen Auszug bis zur vollständigen oder fast vollständigen Lösung mit Äther. Durch Zusatz von 5 ccm Salzsäure zerlegt man das gelöste Bleioleat, trennt die ätherische Schicht ab, wäscht sie dreimal mit je 5 ccm Wasser und destilliert den Äther nach vorherigem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat ab und reinigt durch Destillation im Vakuum.

Ausbeute: Etwa 40—50 g.

Eigenschaften: Farb-, geruch- und geschmackloses Öl. Wird an der Luft leicht ranzig. Erstarrungspunkt + 4°. F. 14° $Kp_{10} = 223°$.

Vorgang: Man verseift das im Mandelöl vorhandene Ölsäureglyzerid und trennt die Ölsäure durch Abscheiden als Natriumsalz vom Glyzerin. Man führt weiter in das Bleisalz über, das in Äther löslich ist, während die Bleisalze der begleitenden festen Fettsäure nicht ätherlöslich sind. Aus dem Bleisalz wird durch Zersetzung mit Salzsäure die freie Ölsäure gewonnen.

Bemerkungen: Die auf obige Weise dargestellte Ölsäure enthält zwar noch kleine Mengen gesättigter und anderer ungesättigter

Säuren, ist aber für die meisten Zwecke rein genug. Man bestimme die Jodzahl nach dem DAB. 6, die bei reiner Ölsäure etwa 90 beträgt. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß gesättigte Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) die Jodzahl herab-, ungesättigte Säuren (z. B. Linolsäure) diese jedoch heraufsetzen. Will man absolutreine Ölsäure herstellen, so verfährt man nach Bertram (Rec. Trav. chim. Pays Bas **46c**, 397–401) folgendermaßen:

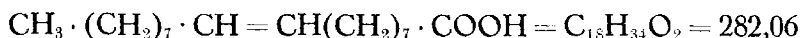
100 g rohe Ölsäure werden zu einer erwärmten Mischung von 175 g Merkuriazetat, 140 ccm Methylalkohol und 35 ccm Eisessig gegeben. Die Mischung wird jetzt auf einem Dampfbade 1–2 Min. gekocht. Man läßt unter zeitweiligem Umschütteln langsam abkühlen und 24 St. stehen und saugt dann scharf ab. Das erhaltene Filtrat wird mit 50 ccm konz. HCl (1,19) zur Zerlegung der komplexen Verbindung kurz aufgekocht und nach Abkühlung und Verdünnung mit Petroläther (Kp. 40–60°) ausgeschüttelt. Nach Waschen, Filtrieren und Abdestillieren erhält man ein Gemenge von Fettsäuren und Methylestern, das auf bekannte Weise verseift wird; die Seifenlösung gibt, nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4, Ausschütteln mit Petroläther, Waschen und Abdestillieren eine Ölsäure mit 0,4–0,5% gesättigten Fettsäuren. Zur Entfernung geringer Mengen von beigemengter Linolsäure kann man die Ölsäure (1 T.) aus Azeton (1 T.) bei –10 bis –15° umkristallisieren. Die Kristalle werden mit Azeton von –20° abgedeckt.

Die solcherart gereinigte Ölsäure kristallisiert in farblosen, harten, durchscheinenden Nadeln. F. und Erstarrungspunkt 13,2° und geht bald in eine stabile Modifikation von F. 16° über. Betreffs Umwandlung von Ölsäure in Elaïdinsäure siehe dort (Präp. 16).

Literatur: W. 63; V. II, 119.

16. Acidum elaïdinicum

Elaïdinsäure



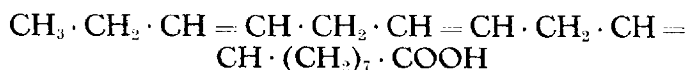
$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH(CH_2)_7 \cdot COOH = C_{18}H_{34}O_2 = 282,06$$

Elaïdinsäure ist das Stereoisomere der Ölsäure (Präp. 15) und wird aus dieser durch die Einwirkung von salpetriger Säure erhalten. Elaïdinsäure ist fest, während die Ölsäure flüssig ist.

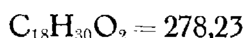
Man stelle die bei Oleum Olivarum im DAB. 6, S. 472, angegebene Reaktion (mittels HNO_3 und $NaNO_2$) an, die auf obiger Umwandlung beruht.

17. Acidum linolenicum

α-Linolensäure



$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH =$$
$$CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$



$$C_{18}H_{30}O_2 = 278{,}23$$

Ausgangsstoffe: 100 g Leinöl,
40 g Kaliumhydroxyd,
zirka 175 ccm Methylalkohol,
zirka 350 ccm 20%ige Schwefelsäure,
zirka 300 ccm Äther,
150 ccm Eisessig,
90 g Brom,
zirka 250 ccm Essigester,
zirka 300 ccm Alkohol,
50 g Zinkstaub.

Geräte: Jenaer Rundkolben 500, Sandbad, Vakuumdestillationsvorrichtung mit 150 ccm Kolben, Scheidetrichter 500, Tropftrichter 100, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1).

Ausführung:

I. Herstellung der Leinölsäuren

In einem 500 ccm Jenaer Rundkolben löst man 35 g zerstoßenes Kaliumhydroxyd durch Erwärmen in 150 ccm Methylalkohol, fügt nach dem Abkühlen 100 g ungebleichtes Leinöl hinzu, setzt ein Knierohr auf, legt einen absteigenden Kühler vor und erhitzt im Sandbade. Hierbei tritt Verseifung ein und der Methylalkohol destilliert ab. Wenn sich eine Probe des Kolbeninhaltes klar in Wasser löst, ist die Verseifung beendet. Man fügt nun 200 ccm 20%ige Schwefelsäure hinzu und nimmt die dadurch freigemachten Säuren nach dem Erkalten mit 100 ccm Äther auf. Die Ätherlösung wird abgetrennt, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, Sulfat mit Äther nachgewaschen, Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Hierbei gehen die Säuren bei 12 mm Druck zwischen 215 und 230° über. Man erhält etwa 70 g Säuren.

II. Linolensäurehexabromid

Die destillierten Leinölsäuren werden in 150 ccm Eisessig gelöst und die Lösung unter Eiskühlung und mechanischem Rühren tropfenweise langsam mit 30 ccm = 90 g Brom versetzt, bis die Lösung bleibend orange gefärbt ist. Das gebildete Hexabromid und

die ausgeschiedenen Fettsäuren werden nach sechsstündigem Stehen bei Zimmertemp. auf einer nicht zu kleinen Nutsche abgesaugt, was einige Stunden beansprucht. Die klebrige Masse wird dann in einem Kolben mit 200 ccm Essigester einige Minuten unter Umschwenken zum schwachen Sieden erhitzt, bis die Schmieren herausgelöst sind und sich das Hexabromid in kristallisierter Form abgesetzt hat. Man läßt erkalten, saugt scharf ab und wäscht so lange mit Essigester, bis die Substanz farblos ist. Das Hexabromid ist fast rein und schmilzt bei etwa 178°. (F. der reinen Substanz 183—185°). Ausbeute etwa 20 g.

III. Entbromung des Hexabromids

Das Hexabromid wird in 250 ccm Alkohol suspendiert und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad und unter kräftigem Schütteln auf einmal mit 50 g Zinkstaub versetzt. Wird die Reaktion zu heftig, dann kühlt man in Eiswasser. Zur Beendigung der Reduktion wird dann noch 1 Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dann saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach und destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab. Den Rückstand trägt man in einem Scheidetrichter in 100 ccm 20%ige Schwefelsäure ein und äthert die freigewordene Linolensäure mit Äther aus. Bei der Entbromung wird ein Teil der Linolensäure verestert, dieser muß daher wieder verseift werden, was dadurch geschieht, daß man die ätherische Lösung, ohne sie vorher zu trocknen, in einer Schale mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 25 ccm Methylalkohol versetzt und langsam auf dem Wasserbad Äther und Alkohol verdampft. Den Rückstand säuert man mit 20%iger Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit Kalziumchlorid getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt fast reine Linolensäure, die durch Destillation im Hochvakuum vollends gereinigt werden kann. $Kp._4$ 197°.

Ausbeute: 6—7 g.

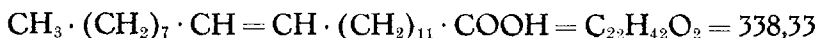
Eigenschaften: Fast farblose oder schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit.

Vorgang: Das Leinöl ist der Glyzerinester hauptsächlich der Linolen-, Linol- und Ölsäure. Durch Verseifung werden diese Säuren frei. Die Linolensäure ist eine stark ungesättigte Säure mit drei Doppelbindungen und kommt in zwei Formen, der α- und β-Linolensäure vor. Da die α-Linolensäure durch Anlagerung von Brom an die drei Doppelbindungen ein festes Hexabromid bildet, während das der β-Linolensäure flüssig ist, kann sie über diese Verbindung gereinigt werden. Die Bromverbindung kann durch Zinkstaub wieder entbromt werden und liefert so die Linolensäure zurück.

Literatur: Ber. d. D. Chem. Ges. 1909. **42**, 1330.

18. Acidum erucicum

Erukasäure



$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH = C_{22}H_{42}O_2 = 338{,}33$

Darstellung: In derselben Weise wie die Ölsäure (Präp. 15), nur benutzt man Rüböl (Oleum Rapae) als Ausgangsmaterial. Das erukasaure Blei ist löslich in viel heißem Äther oder heißem Benzol. Durch Zerlegung mit Salzsäure erhält man die freie Erukasäure. Durch mehrmalige Vakuumdestillation zu reinigen.

Eigenschaften: Nadeln aus Alkohol. F. 33—34°. Kp_{15} : 264°. Kp_{10} : 254,5°.

Vorgang: Siehe Ölsäure.

Bemerkungen: Die ungesättigte Erukasäure erleidet ebenso wie die Ölsäure durch salpetrige Säure eine Umwandlung, und zwar in die stereoisomere Brassidinsäure. F. 65—66°.

Literatur: Annalen der Chemie **143**, 41.

19. Acidum cerotinicum

Cerotinsäure



$C_{25}H_{51}COOH = 396{,}4$

Ausgangsstoffe:

Die beim Extrahieren mit Petroläther zurückbleibenden Bestandteile des verseiften Carnaubawachses von Präp. 3,
90%iger und 70%iger Alkohol,
niedrig siedender Petroläther,
Äther.

Geräte: Heißwassertrichter, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Die oben genannten Rückstände bestehen hauptsächlich aus cerotinsaurem Kalium. Sie werden in siedendem, 90%igem Alkohol gelöst und die nicht ganz klare Lösung heiß filtriert (Heißwassertrichter). Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte. Diese wird abgesaugt, abgepreßt, in kochendem Wasser gelöst, durch verdünnte Salzsäure zerlegt, und nachdem sie noch einige Male aus Wasser umgeschmolzen wurde, gesammelt und getrocknet. Diese rohe Cerotinsäure wird mit einer zur völligen Lösung nicht ganz hinreichenden Menge niedrig siedenden Petroläther (40°) gekocht, heiß filtriert, das Filtrat vom Petroläther befreit und die Cerotinsäure aus siedendem 70%igem Alkohol und schließlich aus Äther umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Weiße Kristalle vom F. 78,8°.

Vorgang: Aus dem cerotinsauren Kalium wird durch Salzsäure die Cerotinsäure freigemacht. Beim Auskochen mit Petroläther bleibt eine bei etwa 100° schmelzende höhere Säure zurück, die, da sie schwer zu reinigen ist, verworfen wird.

Bemerkungen: Cerotinsäure kommt frei im Bienenwachs und Carnaubawachs vor, als Ester in manchen Wachsarten und als Glyzerid u. a. im fetten Öl von Filix.

Literatur: W. 68.

b) Einbasische Oxysäuren

20. Acidum lacticum

Milchsäure



$CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH = 90{,}05$

Bezüglich der Darstellung siehe die Bemerkung bei Zinc. lactic. Präp. 22.

21. Ferrum lacticum

Ferrolaktat, milchsaures Eisenoxydul



$(CH_3CHOH\,COO)_2Fe \cdot 3\,H_2O = 287{,}97$

Ausgangsstoffe: 48 g Milchzucker,
1 l saure Milch,
56 g Natriumbikarbonat,
36 g krist. Ferrosulfat.

Geräte: Becherglas 1000, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: Etwa 10 Tage (½).

Ausführung: Man löst den Milchzucker in 1 l trüber saurer Milch und überläßt bei 25—30° der Gärung, wobei man täglich die gebildete Säure durch Natriumbikarbonat neutralisiert bis hiervon 52—56 g verbraucht sind und die Flüssigkeit noch sauer reagiert. Dann erhitzt man zum Sieden, koliert, filtriert, verdampft im Wasserbad bis auf etwa 150 ccm, filtriert, entfärbt soweit als möglich mit Tierkohle und setzt dem warmen Rückstand eine filtrierte Lösung von 36 g krist. Ferrosulfat in 80 ccm heißem Wasser zu, filtriert und stellt über Nacht zur Kristallisation beiseite. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, bei gelinder Wärme zwischen Filtrierpapier getrocknet und zu Pulver zerrieben. Durch weiteres Einengen kann eine zweite Fraktion gewonnen werden.

Ausbeute: 30—35 g; rein 25 g.

Eigenschaften: Grünlichweiße, aus nadelförmigen Kristallen bestehende Krusten oder kristallines Pulver. Es besitzt einen schwachen eigentümlichen Geruch, milden süßlichen, metallisen Geschmack und schwach saure Reaktion. Es löst sich langsam in 40 T. kaltem oder 12 T. kochendem H_2O.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 250.

Vorgang: Aus dem Milchzucker entsteht durch Milchsäuregärung, die durch das in saurer Milch befindliche bacterium acidi lactici hervorgerufen wird, Milchsäure. Um die Gärung nicht durch die entstehende freie Milchsäure zum Stillstand zu bringen, muß fortlaufend neutralisiert werden. Aus dem solcherart entstandenen Natrium lacticum stellt man durch Umsetzung mit Ferrosulfat Ferrum lacticum her.

Literatur: B. II, 20.

22. Zincum lacticum

Zinklaktat, milchsaures Zink



$(CH_3 \cdot CHOH \cdot COO)_2Zn \cdot 3\,H_2O = 297{,}5$

I. Aus Milchzucker

Ausgangsstoffe: 50 g Milchzucker,
1 l saure Milch,
30 g Zinkoxyd.

Geräte: Becherglas 1000, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: Etwa 8—10 Tage (½).

Ausführung: Entsprechend der Darstellung von Ferrum lacticum (Präp. 21) mit dem Unterschied, daß die gebildete Milchsäure durch Zinkoxyd abgebunden wird. Man setzt 30 g Zinkoxyd gleich zu Beginn zu und rührt hin und wieder um. Nach 8 Tagen wird das sauer reagierende Gemisch zum Sieden erhitzt, dann koliert, filtriert, eventuell mit Tierkohle entfärbt und zur Kristallisation eingedampft. Das Rohprodukt muß dann nochmals aus 6 T. heißem Wasser umkristallisiert werden. Bei 30—40° zu trocknen.

Ausbeute: Etwa 45 g.

Eigenschaften: Weiße, glänzende, nadelförmige Kristalle, weiße Kristallkrusten oder weißes Pulver. Löslich in 60 T. kaltem oder 6 T. heißem H_2O, unlöslich in Alkohol. Es rötet Lackmuspapier und besitzt einen säuerlich adstringierenden Geschmack.

Prüfung: Mit konz. Schwefelsäure verrieben, muß ein geruchloser Brei entstehen, der selbst nach einem Tage keine Schwärzung

zeigen darf (Zucker). H_2S darf nur eine weiße (fremde Metalle) $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Bleiazetat dürfen keine Fällung (SO_4'', Cl', fremde organische Säuren) geben. Die mit Ammonkarbonat entstehende weiße Fällung muß sich im Überschuß wieder lösen (Ca) und auf Zusatz von Natriumphosphat darf kein Niederschlag entstehen (Mg).

Vorgang: Siehe Ferrum lacticum, Präp. 21. Natürlich läßt sich Zincum lacticum auch in einfacher Weise durch Neutralisation von Milchsäure mit ZnO und Kristallisation herstellen.

Bemerkungen: Durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats im Vakuum kann aus dem Zinksalz freie Milchsäure dargestellt werden. Gehaltsbestimmung nach dem DAB. 6, S. 23.

Literatur: B. II, 612.

II. Aus Rohrzucker

Ausgangsstoffe: 100 g Rohrzucker,
40 g Schlemmkreide (Calc. carbon. praec.),
80 ccm saure Milch,
60 g Oxalsäure,
72 g Zinkoxyd.

Geräte: Thermostat (5-l-Emailletopf), 2-l-Becherglas, großer Trichter oder Nutsche mit Saugflasche, Porzellanschale 500 bis 1000 ccm.

Dauer: Etwa 12 Tage.

Ausführung: Eine Lösung von 100 g Rohrzucker in 1000 ccm Wasser versetzt man in einem 2-l-Becherglas mit 40 g Schlemmkreide und zirka 80 ccm saurer Milch. Man läßt zugedeckt stehen, und zwar unter öfterem Umrühren im Thermostaten bei 37° etwa 10 Tage. Dann erhitzt man zum Sieden, fällt das Kalzium durch eine heiße Lösung von 60 g Oxalsäure in 600 ccm Wasser aus und filtriert von Kalziumoxalat ab. Das Filtrat kocht man mit 72 g Zinkoxyd, filtriert von Zinkoxyd und Zinkoxalat ab und engt auf zirka 300 ccm ein. Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Zinklaktat wird durch Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle aus der achtfachen Menge Wasser gereinigt.

Ausbeute: 55—60 g.

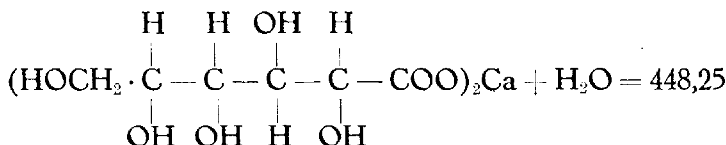
Eigenschaften: Siehe voriges Präparat.

Vorgang: Siehe bei Ferrum lacticum, Präp. 21.

Literatur: A. I, 6, 704.

23. Calcium gluconicum

Kalziumglukonat



Ausgangsstoffe: 50 g Glukose (Traubenzucker) (Präp. 53, 54),
50 g Brom,
Kalziumkarbonat.

Geräte: 500 ccm Fraktionierkolben, maßanalytische Geräte.

Dauer: 3—4 Tage.

Ausführung: Zu einer Lösung von 50 g Glukose in 250 ccm Wasser fügt man 50 g Brom und läßt 4 Std. unter öfterem Umschütteln stehen. Das flüssige Brom ist nach dieser Zeit verschwunden. Nach 48stündigem Stehen destilliert man das überschüssige Brom und einen Teil der entstandenen Bromwasserstoffsäure bei einer Wasserbadtemp. von 60° im Vakuum ab. Es wird nur so lange destilliert, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und bleibt, aber nicht so weit, daß sie sich wieder gelb färbt. Nun muß zunächst die vorhandene Bromwasserstoffsäure mit Soda neutralisiert werden. Um die dazu notwendige Menge berechnen zu können, stellt man nach dem Erkalten das Vol. fest. 10 ccm der Lösung neutralisiert man nach Zusatz von einigen Tr. Phenolphthalein mit 0,1-n NaOH und titriert nach Zusatz von K_2CrO_4 als Indikator mit 0,1-n $AgNO_3$ bis zur Braunfärbung weiter. Aus dem auf die Gesamtflüssigkeitsmenge umgerechneten $AgNO_3$-Verbrauch berechnet sich die zur Neutralisation der HBr zuzusetzende Menge Na_2CO_3 (1 ccm 0,1-n $AgNO_3$ = 5,3 mg Na_2CO_3). Nach dem Zusatz dieser Menge bindet man die Glukonsäure mit Kalziumkarbonat, von dem man soviel zusetzt, daß etwas ungelöst bleibt. Das Neutralisieren mit $CaCO_3$ soll bei zirka 90° erfolgen und etwa ½—1 Std. dauern, damit das beim Abdestillieren der HBr gebildete Lakton der Glukonsäure gespalten und gleichfalls neutralisiert wird. Das Filtrat erstarrt bei mehrtägigem Stehen bei 0° zu einem Brei von glukonsaurem Kalzium, das abgesaugt und aus der doppelten Menge Wasser umkristallisiert wird. Die Mutterlauge wird eingeengt, zur Spaltung des Laktons nochmals mit etwas $CaCO_3$ versetzt, filtriert und zur Kristallisation in den Eisschrank gesetzt.

Ausbeute: 46—48 g an rohem Ca-Salz.

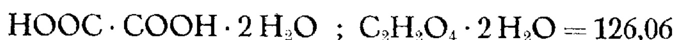
Eigenschaften und Prüfung: Farblose feine Kristalle. 1 g Ca-Salz soll nach mehrmaligem Befeuchten und Abdampfen mit verd. H_2SO_4 und schwachem Glühen 0,3037 g $CaSO_4$ hinterlassen.

Vorgang: Die Aldehydgruppe der Glukose wird durch Brom zur Karboxylgruppe oxydiert, wobei neben der Glukonsäure gleichzeitig HBr entsteht. Die Glukonsäure wird dann mit $CaCO_3$ neutralisiert.

c) Zweibasische Säuren

24. Acidum oxalicum

Oxalsäure



$$HOOC \cdot COOH \cdot 2\,H_2O \;;\; C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O = 126{,}06$$

Ausgangsstoffe: 30 g Rohrzucker,
300 g Salpetersäure (D 1,4 = 65,3% HNO_3),
0,06 g Vanadinpentoxyd.

Geräte: Becherglas 1000 und Porzellanschale 1000, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 30 g Rohrzucker und 0,06 g Vanadinsäureanhydrid werden mit 300 g Salpetersäure (D = 1,4) in einem 1-l-Becherglas vermischt und dieses in einer Porzellanschale über Nacht unter dem Abzug stehengelassen. Am nächsten Morgen werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit 30 ccm kaltem Wasser gewaschen und aus 30—40 ccm heißem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 16—20 g.

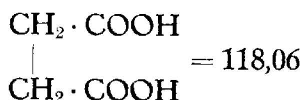
Eigenschaften: Die wasserhaltige Oxalsäure ($C_2H_2O_4 \cdot 2\,H_2O$) schmilzt bei 103°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Äther.

Vorgang: Durch Oxydation des Rohrzuckers mittels HNO_3 bei Gegenwart des katalytisch wirkenden Vanadinpentoxyds entsteht unter anderem Oxalsäure.

Literatur: J. prakt. Chemie (2) **75**, 146.

25. Acidum succinicum

Bernsteinsäure, Äthylenbernsteinsäure



$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} = 118{,}06$$

Ausgangsstoffe: 100 g Weinsäure,
etwa 230 g Ammoniakflüssigkeit (10%ig),
1,0 g Kaliumphosphat,

0,5 g Magnesiumsulfat,
0,25 g Kalziumchlorid,
1 Hühnerei,
Kalkmilch.

Geräte: Rollflasche 2000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 8—10 Wochen.

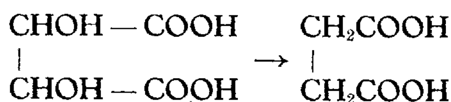
Ausführung: Die Weinsäure wird in einer 2-l-Flasche in etwa 1½ l Wasser gelöst, mit Ammoniak (10%ig) neutralisiert, auf 2000 aufgefüllt und dazu eine Lösung von 1 g Kaliumphosphat, 0,5 g Magnesiumsulfat und 0,25 g Kalziumchlorid in wenig Wasser, sowie 2 ccm einer gärenden Ammoniumtartratlösung gegeben. Letztere wird durch Verdünnen einer Probe obiger Mischung mit dem fünffachen Vol. Wasser und mehrtägigem Stehenlassen erhalten. Die Mischung bleibt dann bei 25—30° und möglichst beschränktem Luftzutritt (Flasche bis zum Rande des Halses füllen) 6—8 Wochen stehen, bis alle Weinsäure verschwunden ist. Auf diese Säure prüft man eine Probe durch Zusatz von Kalkmilch und Erhitzen. Bei Abwesenheit von Weinsäure muß die Mischung klarbleiben. Ist das der Fall, dann dampft man weitgehend ein, klärt mit Eiweiß und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion und Zerstörung der vorhandenen Ammoniumsalze. Nach dem Filtrieren und Eindampfen kristallisiert bernsteinsaures Kalzium aus. Dieses wird abgesaugt und noch feucht durch Kochen mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat wird zur Kristallisation eingedampft, die ausgeschiedene Bernsteinsäure abgesaugt und nochmals aus der doppelten Menge heißen Wassers unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 15—20 g.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose, stark sauer reagierende und schmeckende monokline Prismen vom spez. Gew. 1,552. F. (bei raschem Erhitzen) = 184°. Löslich in 20 T. kaltem, in weniger als 1 T. siedendem H_2O, in 10 T. 90%igem Alkohol (15°), in 18 T. Azeton, wenig in reinem Äther (1:84), gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform.

Prüfung: Erg. B. 5, S. 12.

Vorgang: Gewisse Spaltpilze, die in der Luft vorhanden sind, bewirken bei der Weinsäure eine reduzierende Gärung:



Die zugesetzten Stoffe: Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat und Kalziumchlorid dienen als Nährsalze.

Literatur: Schm. 1910 (5. Aufl.), II, 1. Abt., S. 521.

26. Acid. suberinicum

Korksäure, Oktandisäure



$HOOC \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH = C_8H_{14}O_4 = 174,1$

Ausgangsstoffe: 200 g Rizinusöl,
450 ccm Salpetersäure 40%ig (D = 1,25),
250 ccm Äther.

Geräte: Rundkolben 5000, Porzellanschale 1000, Saugflasche 250, kleine Nutsche, großer Babotrichter.

Dauer: 3—4 Tage (½).

Ausführung: 200 g Rizinusöl im 5-l-Kolben auf kochendem Wasserbad erhitzen; in kleinen Mengen 450 ccm Salpetersäure zugeben (D 1,25). Nach jedem Zusatz gut schütteln und warten, bis die Entwicklung von Stickoxyden nachläßt; das Öl wird harzig und stark schäumend. Nach Zusatz der gesamten Salpetersäure so lange auf dem Wasserbade erwärmen, bis die Gasentwicklung beim Schütteln nahezu aufhört; dann auf einem Babotrichter am Rückflußkühler so lange erhitzen, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nun etwa 3 l heißes Wasser zusetzen, stark schütteln und über Nacht an einem warmen Ort stehenlassen. Von dem am Boden sitzenden gelben Öl wird abdekantiert. Das Öl wird nochmals mit etwa 1½ l heißem Wasser gewaschen und abgehoben, es besteht aus Oenanthsäure und Capronsäure. Die abgetrennte wäßrige Lösung und das Waschwasser werden stark eingeengt, bis beim Erkalten einer Probe ein dicker Brei entsteht bzw. bis sich beim Erhitzen Schaumbildung bemerkbar macht. Die kristalline Ausscheidung wird nach dem Erkalten abgesaugt, auf der Nutsche zur Entfernung von Oxalsäure mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen, aus heißem Wasser umkristallisiert und getrocknet. Der trockene Rückstand wird sechsmal mit etwa dem dreifachen Vol. Äther ausgezogen, der verbleibende ätherunlösliche Rückstand ist Korksäure; die ätherische Lösung enthält die Azelaïnsäure und wird wie bei Präp. 27 angegeben, weiterverarbeitet.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom F. 140°.

Ausbeute: 10—20 g.

Vorgang: Durch oxydativen Abbau der im Rizinusöl enthaltenen Fettsäuren entstehen neben anderen Produkten Korksäure und Azelaïnsäure.

Literatur: Markownikow, Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, **26**, 3089. V. II, 121.

Anschlußpräparat: Azelaïnsäure 27.

27. Acidum azelaïnicum

Azelaïnsäure, Nonandisäure, Lepargylsäure



$HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH = C_9H_{16}O_4 = 188{,}13$

Ausgangsstoffe:

Die ätherische Lösung von der Darstellung der Korksäure (Präp. 26),

Magnesiumkarbonat.

Geräte: Destillationskolben 250, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Die Lösung wird durch Abdestillieren von Äther befreit, der Rückstand unter Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung so lange mit Magnesiumkarbonat versetzt, bis ein Teil ungelöst bleibt, von dem abfiltriert wird. Das entstandene azelainsaure Magnesium wird in einer Porzellanschale eingedampft, bis beim Abkühlen ein dicker Brei entsteht, der abgesaugt und zweimal mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen wird. Alsdann wird nochmals in wenig heißem Wasser gelöst, filtriert, bis zum Farbumschlag von Kongorotpapier mit Salzsäure versetzt und abgekühlt. Die ausgeschiedene Azelaïnsäure wird abgesaugt und nochmals aus wenig Wasser umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt soll nur 106° betragen, andernfalls muß sie nochmals über das Mg-Salz gereinigt werden.

Eigenschaften: Farblose Kristallblättchen oder lange, abgeplattete Nadeln, F. 106°.

Ausbeute: Etwa 5 g.

Vorgang: Siehe bei Korksäure, Präp. 26.

Literatur: Gantter und Hell, Ber. d. D. Chem. Ges. 1881, **14**, 1545; V. II, S. 123.

d) Zweibasische Oxysäuren

28. Acidum tartaricum

Weinsäure



$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH = 150{,}05$

Ausgangsstoffe: 100 g roher Weinstein aus Gärfässern,
Kalziumkarbonat,
90%iger Alkohol,
30 g Chlorkalzium.

Geräte: Rundkolben 2500 oder unverletzter Emailletopf, Saugflasche 1000, kleine Nutsche, Filtrierstutzen 5000. Vakuumeindampfvorrichtung.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Man kocht 100 g gepulverten rohen, roten Weinstein mit etwa 2 l Wasser 30 Min. lang und filtriert heiß. Das Filtrat wird mit Kalziumkarbonat fast neutralisiert, mit 30 g Chlorkalzium versetzt und 3 Std. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt dann absitzen, dekantiert und wäscht den Rückstand auf einem Filter mit kleinen Portionen Wasser, bis das ablaufende Wasser farblos ist. Niederschlag zwischen Filterpapier pressen und trocknen. Der Niederschlag wird in wenig Wasser suspendiert und mit 10%iger Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt (bis zur Kongobläuung), 1 Std. lang bei 70° gehalten und die erhaltene Weinsäurelösung filtriert. Man dampft möglichst im Vakuumapparat ein und läßt schließlich den noch flüssigen Rückstand im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure kristallisieren. Zur Reinigung kristallisiert man unter Zusatz von Tierkohle einmal aus weniger als 1 T. heißem Wasser und dann aus wenig (1—2 T.) Alkohol (90%ig) um.

Ausbeute: 25—50 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, dürfen keine SO_4''- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Reaktion geben.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 33.

Vorgang: Das neben Kalziumtartrat, Farbstoffen und mechanischen Verunreinigungen im rohen Weinstein vorhandene saure Kaliumtartrat geht durch Behandlung mit Kalziumkarbonat in Kalziumtartrat und Kaliumtartrat über. Letzteres wird mit Kalziumchlorid als Kalziumtartrat ausgefällt. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure entsteht Kalziumsulfat neben Weinsäure.

Bemerkungen: Siehe auch Tartarus depuratus (Präp. 29).

Literatur: W. 56.

29. Tartarus depuratus

Reiner Weinstein, Kaliumbitartrat



COOH · CHOH · CHOH · COOK = 188,14

Ausgangsstoffe: 200 g roher Weinstein aus Gärfässern.

Geräte: Gr. Emailletopf 5 l, Koliertuch, gr. Trichter, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man kocht die rohen, meist schmutzig-weiß oder rot aussehenden Kristallkrusten, die oft neben Verunreinigungen verschiedener Art bis zu 20% Kalziumtartrat enthalten, in einem

unversehrten Emailletopf mehrmals mit im ganzen etwa 3—4 l Wasser aus, koliert und entfärbt die Kolatur durch Erwärmen mit 2—3 Eßlöffel voll Tierkohle. Ist eine Probe nach dem Filtrieren noch nicht ganz entfärbt, so setzt man der auf 40—50° abgekühlten Mischung das Weiße eines frischen Hühnereis zu, verquirlt gut und erhitzt nochmals kurz zum Sieden. Alsdann wird koliert, nochmals durch ein Faltenfilter filtriert und zur Kristallisation beiseitegestellt. Die Mutterlauge zu verarbeiten lohnt meistens nicht, da darin pro l nur etwa 5 g Weinstein gelöst bleiben. Der umkristallisierte Weinstein enthält noch kleine Mengen Kalziumtartrat, das man folgendermaßen entfernt: Man digeriert 100 g des zerriebenen Weinsteins mit einer Mischung von 100 ccm Wasser und 10 g Salzsäure (25%ig) einige Zeit auf dem Wasserbad, läßt erkalten, saugt von den Kristallen ab, wäscht mit kaltem Wasser in kleinen Portionen aus, bis das Waschwasser keine Cl-Reaktion mehr gibt und trocknet das Salz. (Verlust bei dieser Reinigung 15—20%.) Das sich bei diesem Reinigungsverfahren ergebende salzsäurehaltige Filtrat enthält neben freier Weinsäure Weinstein und Chlorkalzium in Lösung und kann durch Neutralisation mit Kalkmilch auf Calc. tartar. und dieses auf Weinsäure verarbeitet werden.

Ausbeute: Wechselnd, 120—160 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 680.

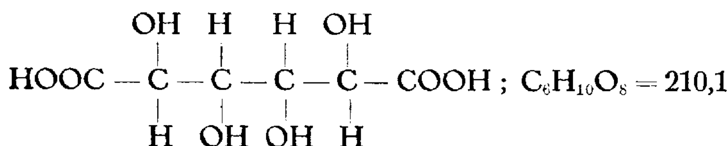
Vorgang: Zunächst einfache Reinigung durch Umkristallisieren; dann wird das vorhandene Kalziumtartrat mit HCl zu Weinsäure und $CaCl_2$ umgesetzt, die beide leicht durch H_2O herausgelöst werden können.

Bemerkungen: Siehe auch Acid. tartaricum (Präp. 28). Die Weinsäure des Traubensaftes setzt sich bei der Gärung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) an den Wänden der Gärfässer ab.

Literatur: B. II, 495.

30. Acidum mucicum

Schleimsäure



Ausgangsstoffe: 50 g Milchzucker,
150 ccm Salpetersäure (86%ig) D = 1,48.

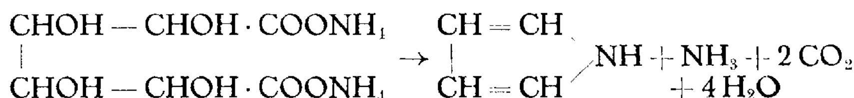
Geräte: Rundkolben 500, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage.

Ausführung: 50 g Milchzucker (Saccharum lactis, DAB. 6) werden in einem 500er Kolben mit 150 ccm 86%iger Salpetersäure (rot, rauchend) (D = 1,48) übergossen und vorsichtig solange unter dem Abzug auf dem Wasserbad auf 50—60° erwärmt bis eine heftige Entwicklung braunroter Dämpfe beginnt. Jetzt entfernt man sofort die Flamme und läßt die Reaktionsflüssigkeit bis zum nächsten Tag ruhig stehen. Es hat sich dann ein reichlicher kristallinischer Bodensatz von Schleimsäure gebildet. Man dekantiert nach Zusatz von 50 ccm Wasser zuerst die Mutterlauge ab, spült den Bodensatz mit Wasser auf die Nutsche und wäscht die Kristalle auf der Saugnutsche mit etwa 200 ccm kaltem Wasser aus.

Ausbeute: 15—18 g.

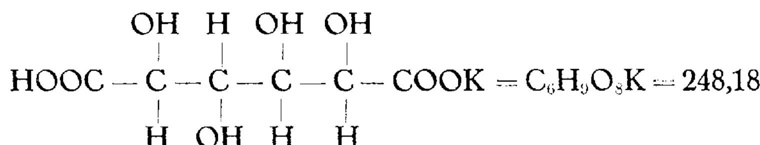
Eigenschaften: Weißes Pulver, das unscharf bei 224° schmilzt, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Alkohol ist. Man löst einen kleinen Teil der Schleimsäure in einem kleinen Überschuß von Ammoniak auf, dampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand in einem trockenen Reagenzglas. Es entwickeln sich Dämpfe von Pyrrol, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan (Streichholz) tiefrot färben.



Vorgang: Durch Oxydation des Milchzuckers entsteht Schleimsäure sowie Zuckersäure, die aber weiter zu Traubensäure und Oxalsäure oxydiert wird.

Literatur: Ann. 227 (1885), 224; Beilst. III, 581.

31. Zuckersaures Kalium (primäres)



Ausgangsstoffe: 50 g Traubenzucker, wasserfrei,
350 g Salpetersäure (25%ig) (D = 1,15),
Kaliumkarbonat,
25 ccm 50%ige Essigsäure.

Geräte: —.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: In einer Porzellanschale werden 50 g wasserfreier Traubenzucker mit 350 g Salpetersäure (25%ig) auf dem Wasser-

bad erhitzt. Nachdem etwa 100 g der Flüssigkeit verdampft sind, engt man unter fortwährendem Rühren ein, bis ein Sirup entstanden ist. Man löst diesen nochmals in wenig Wasser und dampft wiederum ein, bis die Masse gerade beginnt sich braun zu färben. Man löst in etwa 150 ccm Wasser und neutralisiert vorsichtig mit einer gesättigten Pottaschelösung, setzt 25 ccm Essigsäure (50%ig) zu und engt auf 80 ccm ein. Man beläßt den Rückstand 24 Std. lang unter gelegentlichem Rühren im Eisschrank. Kristallmasse absaugen, mit wenig Eiswasser decken und aus heißem Wasser mit Tierkohle umkristallisieren. Die Mutterlaugen geben bei fernerem Eindampfen weitere, allerdings nicht ganz reine Kristallisate, die mit Tierkohle zu reinigen sind.

Eigenschaften: Farblose Kristalle; ihre mit Essigsäure angesäuerte Lösung muß mit Ammoniak und Kalziumchlorid klar bleiben (Oxalsäure). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem H_2O.

Vorgang: Die primäre Alkohol- und die Aldehydgruppe des Traubenzuckers werden durch Oxydation mit HNO_3 in Karboxylgruppen übergeführt. Siehe auch Glukonsäure 23.

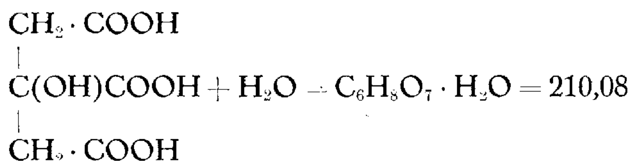
Ausbeute: Zirka 13—15 g.

Literatur: A. 91.

e) Dreibasische Säuren

32. Acidum citricum

Zitronensäure



$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ C(OH)COOH + H_2O = C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 210{,}08 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Ausgangsstoffe: 10 grüne, unreife Zitronen,
etwa 20 g wasserfreies Natriumkarbonat,
etwa 40 g Kalziumazetat $[(CH_3COO)_2Ca \cdot 2\,H_2O]$.

Geräte: Warmwassertrichter.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Der Saft von 10 grünen Zitronen (in einem Falle 360 g) wird mit 5%iger Sodalösung (wasserfreies Na_2CO_3) fast neutralisiert (zunächst Verbrauch für 10 ccm mit Sodalösung im

Reagenzglas feststellen, Gesamtverbrauch für obiges Beispiel etwa 400 ccm), eine Viertelstunde in heißes Wasser gestellt, durch ein engmaschiges Tuch koliert und durch ein Faltenfilter filtriert. Ist das Filtrat noch nicht klar, so klärt man mit dem Eiweiß eines Hühnereis. Man versetzt dann das klare Filtrat mit ebensoviel ccm einer 10%igen Kalziumazetatlösung wie zuvor an Sodalösung zur Neutralisation erforderlich waren. Nachdem man mit Kalkwasser alkalisch gemacht hat (im obigen Beispiel zirka 150 ccm), erhitzt man zum Sieden und sammelt das ausgeschiedene Kalziumzitrat schnell auf einem Filter (Heißwassertrichter!) oder saugt durch eine erhitzte Nutsche. Das Zitrat wird mit kleinen Mengen siedendem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet (Ausbeute im Beispiel 33 g) und mit der berechneten Menge 10%iger Schwefelsäure zerlegt (1 g Zitrat = 6 g oder 5,6 ccm Säure). Man filtriert und engt die Zitronensäurelösung auf freier Flamme, zuletzt auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Kristallhaut ein (Löslichkeit 1:0,61). Die ausfallenden Kristalle werden nach längerem Stehen im Eisschrank aus wenig heißem Wasser, eventuell unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Mutterlauge wird wieder eingedampft und liefert eine zweite Kristallisation.

Ausbeute: 12—25 g (im obigen Beispiel 14 g); vom Saftgewicht und Reifestadium der Zitronen abhängig, aus reifen Zitronen geringere Ausbeute.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, dürfen keine SO_4''- und $Ca^{\cdot\cdot}$-Reaktion geben. Prüfung nach DAB. 6, S. 16.

Vorgang: Man neutralisiert zunächst mit Soda, um den Saft leichter filtrieren zu können. Die Zitronensäure wird dann als Kalziumzitrat, das merkwürdigerweise in der Hitze schwer, in der Kälte jedoch leichter wasserlöslich ist, isoliert. Die freie Säure wird dann mit H_2SO_4 daraus freigemacht.

Bemerkungen: Zitronensäure kommt nicht nur in den Zitronen, sondern sowohl frei wie auch an Kalium und Kalzium gebunden, meist von den Salzen oder Wein- und Apfelsäure begleitet, in vielen Pflanzen und Früchten vor. Ein Derivat der Zitronensäure ist die Agarizinsäure (s. Präp. 33). Die Zitronenschalen können auf Pektin (Präp. 118) verarbeitet werden.

Literatur: W. 57.

Anschlußpräparat: Pektin 118.

33. Acidum agaricinicum

Agarizinsäure, Agarizin



$$\begin{matrix} CH_2 - & C(OH) - & CH\ C_{16}H_{33} \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH \end{matrix} + 1\tfrac{1}{2}\,H_2O = 443{,}3$$

Ausgangsstoffe: 100 g Lärchenschwamm,
1000 ccm Alkohol (90%ig, vergällt),
25 ccm 50%iger und
250 ccm 60%iger Alkohol (vergällt),
100—150 ccm absolut. Alkohol.

Geräte: Kolben 1500—2000, Fraktionierkolben 500, Koliertuch, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage.

Ausführung: 100 g Fungus Laricis (Agaricus albus) werden zerschnitten, nachdem man ihn, um das Stäuben (Staub nicht einatmen!) zu verhindern, mit Alkohol befeuchtet hat. Man kocht die Masse mit 1 l Alkohol (90%ig) eine Stunde am Rückflußkühler, koliert heiß, preßt aus und destilliert 500 ccm ab, die man zum nochmaligen Ausziehen des Lärchenschwammes benutzt.

Von den vereinigten Auszügen wird der Alkohol bis auf 100 g abdestilliert, der Rückstand mit fünf Tropfen 12,5%iger Salzsäure versetzt und zum Kristallisieren 12 Std. kaltgestellt. Die ausgeschiedene Masse wird mit 25 ccm 50%igem Alkohol auf dem Saugfilter nachgewaschen. und mit 250 ccm 60%igem Alkohol, den man sich aus dem abdestillierten Alkohol herstellt, ½ Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Filtrat hiervon dampft man auf 100 ccm ein und läßt kristallisieren. Die zwischen Filtrierpapier getrockneten Kristalle sind aus der zehnfachen Menge absolutem Alkohol mit Tierkohle umzukristallisieren.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften: Weiße, geruch- und geschmacklose Kristalle, in verd. Ammoniak kalt löslich. In kaltem H_2O nur wenig löslich, beim Erwärmen mit H_2O quillt sie auf und gibt in der Siedehitze eine klare schäumende Lösung. Ferner löslich in 180 T. kaltem und in 10 T. siedendem Weingeist. F. etwa 140°.

Prüfungen: DAB. 6, S. 10.

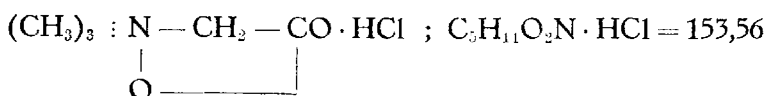
Erläuterungen: Im alkoholischen Auszug des Schwammes befinden sich neben der Agarizinsäure noch Harzsubstanzen, die zum Teil in der Mutterlauge in Lösung bleiben, zum Teil bei der Behandlung mit 60%igem Alkohol ausgeschieden werden. Zur Zersetzung von eventuell vorhandenen Kalzium- oder Magnesiumsalzen der Agarizinsäure versetzt man mit etwas HCl.

Bemerkungen: Chemisch ist die Agarizinsäure im Derivat der Zitronensäure, und zwar Cetylzitronensäure. Beim Kochen sowohl mit verd. H_2SO_4 wie auch mit alkoh. KOH wird sie unter Abspaltung von Stearinsäure zerlegt.
Literatur: W. 59.

f) Aminosäuren und Derivate derselben

34. Betainum hydrochloricum

Betainhydrochlorid, Trimethylglykokollchlorhydrat



Ausgangsstoffe: 5—10 l Melasseschlempe (80—90% H_2O),
1500 ccm Alkohol (96%ig) (vergällt),
250—500 ccm konz. Salzsäure.

Geräte: Rollflasche 3000, große Schüttelmaschine, Rührwerk, Fön-Heißluftapparat, Destillationskolben 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche, großer Soxhletapparat.

Dauer: 3—4 Tage (½).

Ausführung: Man dampft die Schlempe unter Verwendung eines Rührwerkes und eines Heißluftföhns auf etwa 20% Wassergehalt ein und schüttelt 1 kg mit 1500 ccm Alkohol in einer Flasche (3000) 12 Std. auf der Schüttelmaschine sehr energisch durch. Nach mehrstündigem Stehen hat sich der ungelöst gebliebene Teil als zähe Masse am Boden und an den Wandungen der Flasche abgesetzt, so daß man den nur wenig trüben bräunlichen, alkoholischen Extrakt gut abgießen kann. Man destilliert zunächst unter Zusatz von Tierkohle gut die Hälfte des Alkohols ab, saugt ab und destilliert fast bis zu Ende. Der Alkohol kann wieder für ähnliche Zwecke verwendet werden. Den Kolbenrückstand dampft man schließlich unter Rühren auf dem Wasserbad (Fön) soweit wie möglich ein (Sirupdicke). Der Rückstand wird dann mit einem geringen Überschuß von konz. Salzsäure angesäuert und ohne Rücksicht auf die Ausscheidung anorganischer Salze eingedampft, bis er zu einem Kristallbrei von Betainhydrochlorid erstarrt, der nach längerem Stehen in der Kälte scharf abgesaugt wird. Dieses Rohprodukt wird, bis daß es pulverig wird, mit wenig warmem, oben abdestilliertem Alkohol, der inzwischen wieder mit gebranntem Kalk getrocknet war, verrieben, abgesaugt und getrocknet. Das trockne Salz wird nun im Soxhletapparat längere Zeit mit

heißem Alkohol extrahiert. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz aus; es wird abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: Wechselnd, aus 1000 g Schlempe mit 20% H_2O-Gehalt etwa 80—120 g.

Eigenschaften: Aus Wasser monokline Tafeln, aus Alkohol farblose Prismen. F. 227—228° (unter Zersetzung). Leicht löslich in H_2O, löslich in heißem, unlöslich in kaltem Alkohol.

Vorgang: Betain löst sich in Alkohol und kann auf diese Weise von den Begleitsubstanzen in der Schlempe, z. B. von den Aminosäuren, wie Glutarsäure, getrennt werden.

Bemerkungen: Betain ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und kommt dort meist zusammen mit Cholin $HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ vor, auch im Tierreich (Miesmuschel, Krabbenextrakt) ist es nachgewiesen worden.

Zur Darstellung des freien Betains aus dem Chlorhydrat kocht man die Lösung derselben in absolutem Alkohol mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, filtriert ab und dampft die Lösung ein.

Literatur: U. 1915, Bd. II, 406.

35. Acidum hippuricum

Hippursäure

Benzoylglykokoll, Benzoylaminoessigsäure



$C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH = 179{,}1$

Ausgangsstoffe: 500 ccm frischer Pferdeharn,
etwa 100 ccm Alkohol,
etwas Petroläther,
Kalkmilch,
Natriumhypochloridlösung.

Geräte: Porzellanschale 1000, größerer Trichter, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: 500 ccm Pferdeharn werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, erwärmt, filtriert und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wird mit der doppelten Menge Alkohol durchgerührt, filtriert und der alkoholische Auszug eingedunstet. Der erkaltete Rückstand wird mit konz. Salzsäure stark angesäuert. Die nach längerem Stehen erhaltenen Kristalle werden auf der Nutsche trockengesaugt. Die rohe Hippursäure löst man zur Reinigung in möglichst wenig kochendem Wasser, filtriert von etwaigen amorphen Beimengungen ab und versetzt die siedend heiße Lösung

so lange tropfenweise mit einer Natriumhypochloridlösung, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Nunmehr wird schnell abgekühlt, wobei sich die Hippursäure in farblosen Kristallen ausscheidet. Die Säure wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und mit Petroläther von noch vorhandener Benzoesäure befreit.

Ausbeute: Etwa 10 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. = 190°, schwer in kaltem, leicht in heißem H_2O und in Alkohol löslich.

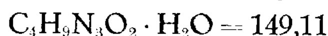
Vorgang: Man zieht die Säure als Ca-Salz mit Alkohol aus, fällt die rohe Säure mit Salzsäure aus und reinigt sie, indem man die anhaftenden Harnfarbstoffe mit Hypochlorid zerstört.

Bemerkungen: Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser. Ihre Entstehung im Organismus beruht vermutlich auf dem Abbau aromatischer Verbindungen zu Benzoesäure, die dann durch Glykokoll „entgiftet" wird. Letzteres entstammt dem Zerfall der Eiweißkörper.

Literatur: A. 148; St. 1912, 97.

36. Kreatin

Methylguanidinessigsäure



$C_4H_9N_3O_2 \cdot H_2O = 149{,}11$

(Konst. Formel siehe unten)

Ausgangsstoffe: 100 g Liebigscher Fleischextrakt,
Bleiessig,
Schwefelwasserstoff,
Alkohol.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: 100 g Liebigscher Fleischextrakt werden unter Erwärmen in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit basisch essigsaurem Blei so lange versetzt, als noch eine Fällung entsteht. Der Bleiniederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, das Filtrat und das Waschwasser werden mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtriert. Nun wird auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft. Aus diesem scheidet sich bei mehrtägigem Stehen im Exsikkator Kreatin kristallinisch aus. Die Masse wird mit wenig Alkohol angerührt und abgesaugt, die Kristalle werden mit Alkohol gewaschen. Es wird aus wenig heißem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: Einige Gramm.

Eigenschaften: Kreatin kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, das es beim Erhitzen auf 110° verliert. Es löst sich in etwa 74 T.

kalten Wassers, fast gar nicht in Alkohol. Mit Säuren geht es in sein Anhydrid Kreatinin über.

Bemerkungen (siehe auch Präp. 37): Der Name Kreatin kommt von Kreas Fleisch. Kreatin findet sich im Muskelsaft. Es ist ein physiologisch sehr wichtiger Stoff und steht zu dem Harnstoff in naher Beziehung. Chemisch ist es Methylguanidinessigsäure $HN=C\begin{smallmatrix}\diagup N(CH_3)-CH_2\cdot COOH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, hat noch schwach basische Eigenschaften und geht beim Erwärmen mit Säuren unter H_2O-Abspaltung in Kreatinin $HN=C\begin{smallmatrix}\diagup N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO \\ \diagdown NH\text{———————}\diagup\end{smallmatrix}$ über, wie folgender Versuch zeigt:

Umwandlung in Kreatinin: Kreatin wird mit konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbad abgedampft. Die zurückbleibenden Kristalle von Kreatininhydrochlorid werden zwischen Filtrierpapier abgepreßt und unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Wasser umkristallisiert.

Literatur: W. 218.

37. Kreatininchlorhydrat

Kreatininchlorid



$C_4H_7ON_3\cdot HCl = 149{,}54$

(Konst. Formel s. beim vorigen Präp.)

Ausgangsstoffe: 1 l menschlicher Harn,
100 ccm Äther,
100 ccm gesättigte wäßrige Pikrinsäurelösung,
etwa 22 g Pikrinsäure,
75 ccm 96%iger Alkohol (vergällt),
etwa 100 ccm absoluter Alkohol,
konz. Salzsäure.

Geräte: Filtrierstutzen oder Becherglas 1000, kleine Nutsche, Saugflasche 250, Scheidetrichter 250.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 20 g Pikrinsäure werden in einem 150-ccm-Kolben in 75 ccm 96%igen Alkohol unter Erwärmen gelöst und die heiße Lösung unter lebhaftem Umrühren in 1 l frischen menschlichen Harn gegossen. Nach einstünd. Stehen in der Kälte wird die Flüssigkeit, die durch ausfallende Harnsäure noch etwas getrübt ist, von dem schweren sandigen Niederschlag von pikrinsaurem Kreatinin-Kalium abgegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit etwa 100 ccm gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung (Löslichkeit 1:90) ausgewaschen. Dann wird der Niederschlag in 100 ccm siedendem

Wasser aufgeschwemmt und unter Rühren tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt. Hierdurch verwandelt sich der gelbe, dunkle, flockige Niederschlag des Doppelsalzes von Kalium-Kreatininpikrat allmählich in einen hellgelben, kristallinischen Niederschlag von Pikrinsäure, während Kaliumchlorid und Kreatininchlorid in Lösung gehen. Sind keine unveränderten Teile des ursprünglichen Niederschlages mehr zu sehen, wird noch 10 Min. erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man die ausgefallene Pikrinsäure ab. Die im Filtrat noch enthaltenen geringen Reste von Pikrinsäure entfernt man durch Schütteln mit 100 ccm Äther im Scheidetrichter. Die wäßrige Lösung dampft man in einer Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbad, bei dem man kurz vorher die Gasflamme ausgelöscht hat, ein. Ist der Geruch nach Äther völlig verschwunden, zündet man das Gas wieder an und verdampft unter Umrühren vollkommen zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit 50 ccm absol. Alkohol wieder auf, erwärmt, filtriert die alkohol. Lösung, die das Kreatininchlorid enthält, von dem ungelöst bleibenden Kaliumchlorid in ein kleines Porzellanschälchen und spült mit 15 ccm heißem absol. Alkohol nach. Das alkohol. Filtrat wird auf dem Wasserbad vorsichtig verdampft und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 20 ccm absol. Alkohol aufgenommen. Die alkohol. Lösung wird vom zurückbleibenden Kaliumchlorid abfiltriert und auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand wird aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Das Kreatininchlorid scheidet sich aus.

Ausbeute: Etwa 0,5 g.

Eigenschaften: Durchsichtige, nadelförmige Kristalle.

Vorgang: Das Kreatinin, das etwa 1% des Trockenrückstandes von Harn ausmacht, wird als Kalium-Kreatinin-Pikrat ausgefällt und daraus durch HCl das Kreatinin wieder in Freiheit gesetzt.

Bemerkungen: Die beiden physiologisch wichtigen Stoffe, das Kreatinin und das Kreatin, stehen in engem Zusammenhang mit dem Guanidin und dadurch auch mit dem Harnstoff. Siehe Bem. bei Präp. 36.

Das Kreatinin ist als inneres Anhydrid der Methylguanidinessigsäure aufzufassen.

Kreatin findet sich zu 0,15—0,5% im Muskelsaft, daher auch im Fleischextrakt.

Kreatinin findet sich ebenfalls, aber nur in geringer Menge, in den Muskeln, stets aber im Harn. Innerhalb 24 Std. werden vom Erwachsenen etwa 2,0 g Kreatinin ausgeschieden. Es reduziert Fehlingsche Lösung, worauf bei der Untersuchung des Harns auf Zucker Rücksicht zu nehmen ist! Unter der Einwirkung von Alkalien nimmt es H_2O auf und geht in Kreatin über. Wegen seiner durch

den Stickstoff bedingten basischen Eigenschaften bildet es mit Säuren gut kristallisierende Salze.

Literatur: St. 94.

38. l-Alanin

α-Aminopropionsäure



$H_3C \cdot CH(NH_2)COOH$; $C_3H_7O_2N = 89{,}1$

Ausgangsstoffe: 10 g d, l-Alanin (s. i. org. Teil),
160 g Hefe (Rasse 12, Institut für Gärungsgewerbe, Berlin-N, Seestr.),
300 g Rohrzucker,
kolloides Eisenhydroxyd.

Geräte: Glasflasche 2500, Gärröhrchen, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage.

Ausführung: 10 g d, l-Alanin werden in 2500 ccm Wasser gelöst, mit 160 g Hefe und 300 g Rohrzucker versetzt. Die Flasche wird mit einem Röhrchen verschlossen, das mit Wasser gefüllt wird. An den durch das Wasser perlenden Gasblasen kann die Gasentwicklung kontrolliert werden. Man läßt 48 Std. bei 25° gären. Danach prüft man, ob der Zucker vollständig vergoren ist, indem man eine Probe mit Salzsäure kocht, mit Natronlauge alkalisch macht und mit der Flüssigkeit die Fehlingsche Probe anstellt. Ist der Zucker völlig vergoren, so wird filtriert; zum Filtrat setzt man etwa 40 ccm einer kolloidalen Eisenhydroxydlösung und filtriert wieder. Es wird nun auf etwa 100 ccm eingedampft, unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht und wieder filtriert. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade scheiden sich bei genügender Konzentration Kristalle ab. Nach dem Abkühlen werden diese abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Eine weitere Menge Kristalle wird erhalten, wenn die Mutterlauge bis zum Sirup eingedampft und mit Alkohol verrieben wird. Die abgeschiedenen Kristalle werden aus wenig Wasser nach dem Kochen mit Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 2—3 g optisch reines l-Alanin.

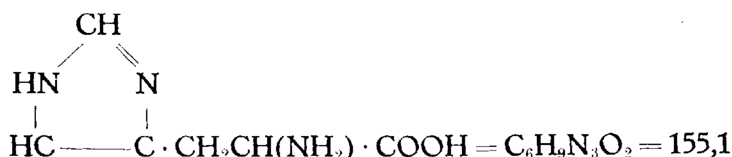
Eigenschaften: Farblose Kristalle, lösl. in $H_2O \cdot [\alpha]_D^{20} = -10{,}5°$.

Vorgang: Aus der Razemform, dem d-l-Alanin, verzehrt der Hefepilz die r-Form, so daß die l-Form zurückbleibt. Die Ausbeute kann also hierbei höchstens 50% betragen. Als Nährstoff für die Hefe dient der Rohrzucker.

Literatur: Wr. 210.

39. l-Histidin

β-Imidazolalanin, Histidinchlorhydrat



$= C_6H_9N_3O_2 = 155{,}1$

I. Aus Pferdeblut

Ausgangsstoffe: 2 l Pferdeblut,
etwas absol. Alkohol,
Salzsäuregas (Präp. 189) (anorg. Teil),
konz. Salzsäure,
alkoholische Sublimatlösung,
Lithiumhydroxyd,
Schwefelwasserstoff,
Soda.

Geräte: Vakuumeindampfvorrichtung, Salzsäureapparatur (Präparat 189 i. anorg. Teil).

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Etwa 2 l Pferdeblut werden defibriniert. Falls man über eine genügend große Zentrifuge verfügt, wird zentrifugiert, sonst genügt es aber auch, die Blutkörperchen durch Stehen in der Kälte zum Sedimentieren zu bringen. Der Blutkörperchenbrei wird in einem Kolben mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure übergossen, dann wird Salzsäuregas eingeleitet. Nach 6stündigem Kochen am Rückflußkühler wird im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dies wird noch zweimal wiederholt. Der dann mit Wasser aufgenommene Rückstand wird mit Natronlauge neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wird mit Soda alkalisch gemacht und mit einer alkoholischen Sublimatlösung ausgefällt, wobei dauernd darauf geachtet wird, daß die Reaktion sodaalkalisch bleibt. Der Niederschlag wird in wenig verd. Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, mit viel Wasser verdünnt und nochmals mit Soda und Sublimat gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat wird der H_2S verjagt, dann wird eingeengt, worauf das Histidinmonochlorid auskristallisiert. Beim Einengen der Mutterlauge kristallisiert noch weiteres Histidin als Dichlorid aus. Aus der Lösung des salzsauren Salzes kann man die freie Base durch Zufügen der berechneten Menge einer Lithiumhydroxydlösung gewinnen: Es wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit wenig absol.

Alkohol ausgekocht. Histidin bleibt zurück; es wird aus wenig Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 15 g.

Eigenschaften: l-Histidin kristallisiert in langen Tafeln. Es ist in kaltem H_2O schwer löslich, leichter in heißem (etwa 1:10). Fast unlöslich ist es in Alkohol und Äther. F. zirka 253°, wo Zersetzung erfolgt. F. des Chlorhydrates 251°. l-Histidin in 2 Mol. verd. Salzsäure gelöst zeigt $[\alpha]_D = +7,8°$. Eine Lösung von Histidin gibt mit Silbernitrat bei Gegenwart von Ammoniak, Natronlauge oder Barytwasser einen Niederschlag von der Formel $C_6H_7N_3O_2Ag_2 \cdot H_2O$, der sich im überschüssigen Ammoniak leicht löst.

Prüfung: Eine wäßrige Lösung, die kein freies Alkali enthalten darf, wird mit Bromwasser gerade bis zur Gelbfärbung versetzt. Wird jetzt erhitzt, so wird die Lösung zuerst wieder farblos, dann bildet sich eine rötliche Färbung, die allmählich weinrot wird. Zuletzt scheidet sich eine schmutzige Trübung ab. Die Reaktion ist noch in Verdünnung 1:1000 positiv.

Vorgang: Die Eiweißstoffe des Blutes werden durch Kochen mit HCl hydrolysiert, wobei als eine der dabei entstehenden Aminosäuren auch das l-Histidin auftritt. Dieses wird mit Sublimat von den Begleitsubstanzen getrennt und durch H_2S aus der Hg-Verbindung wieder freigemacht bzw. in das salzsaure Salz übergeführt.

Bemerkungen: Außer durch HCl werden die Eiweißstoffe (Proteine) auch beim enzymatischen Abbau im Körper durch Trypsin gespalten. Histidin ist in der Natur sehr verbreitet, so findet es sich in den Keimpflanzen und in den Kartoffeln, im Käse und im Harn.

Literatur: Wr. 209.

II. Aus Blutmehl

Ausgangsstoffe: 500 g Blutmehl (Rinderblut),
2 l konz. Salzsäure,
300—400 ccm n/10 Natronlauge,
100 ccm 20%ige Natronlauge,
60—75 ccm Alkohol (60%ig),
20—30 g Quecksilberchlorid,
Soda, Schwefelwasserstoff.

Geräte: Weithalsiger Rundkolben 5000, Saugflasche 1000, 250, kleine Nutsche, Filtrierstutzen 2000, Sandbad, Rührvorrichtung, Vakuumabdampfvorrichtung.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: Auf den Rundkolben, der auf einem Sand- oder in einem Paraffinbad steht, setzt man einen vierfach durchbohrten

Stopfen. Durch die Öffnungen führen 1. eine Rührvorrichtung, 2. ein Rückflußkühler, 3. ein Thermometer, 4. ein weites Einfüllrohr mit Stopfen. In den Kolben bringt man 2 l konz. Salzsäure (1,19) und portionsweise 500 g Blutmehl. Die Masse schäumt anfangs stark. Nach dem vollständigen Eintragen erwärmt man und hält 5 Std. auf 35—40°. Dann erhitzt man zum Sieden und kocht 20 Std. sehr kräftig. Während dieser Zeit wird das Blut hydrolysiert. Die Flüssigkeit dampft man im Vakuum bei 50° zur Sirupkonsistenz ein. Hierzu ersetzt man den vierfach durchbohrten Korken durch einen doppelt durchbohrten, durch den erstens ein weites Knierohr, das mit einem abwärts gerichteten Kühler in Verbindung steht, zweitens ein unten zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr führt. Man legt eine große Saugflasche als Vorlage vor und evakuiert. Durch Gummischlauch und Schraubquetschhahn reguliert man den durch die Kapillare zur Verhinderung des Überschäumens eintretenden Luftstrom. Der zurückbleibende Sirup wird mehreremale mit 250 ccm Wasser angerührt und wieder im Vakuum eingedampft, um die HCl möglichst restlos zu entfernen.

Der so erzielte Sirup wird nun in dem Kolben mit etwa 0,1-n (0,4%ig) Natronlauge langsam und vorsichtig beinahe neutralisiert. Verbrauch etwa 350 ccm, und dann mit 1,5%iger Sodalösung genau lackmusneutral gemacht. Während dieser Neutralisation muß stark geschüttelt und gekühlt werden, um Erhitzung zu vermeiden. Die neutralisierte Flüssigkeit kommt nun in eine Porzellanschale und wird mit 100 ccm 20%iger Natronlauge unter ständigem Rühren so lange erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann läßt man einige Stunden im Eisschrank stehen, wobei geringe Mengen Leuzin und Tyrosin auskristallisieren. Aus dem Filtrat wird das Histidin mit Sublimat folgendermaßen ausgefällt:

Man versetzt abwechselnd mit einer heißgesättigten Sublimat- und einer kaltgesättigten Sodalösung, wobei man immer auf eine schwache Lackmusalkalität hält. Das Ausfällen wird so lange fortgesetzt, bis in einer phenolphthaleinalkalischen Probe kein Niederschlag mehr entsteht. Das Ganze kommt in einen Filtrierstutzen zum Dekantieren und mehrmaligem Auswaschen des Niederschlages mit gewöhnlichem Wasser.

Dann versetzt man den in Wasser suspendierten Niederschlag mit 25%iger Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion. Es tritt teilweise Lösung ein, die man nach ½stündigem Stehenlassen vom schmutziggrünen Niederschlag abfiltriert. Aus dem Niederschlag kann man gelegentlich das Hg wiedergewinnen. Aus dem Filtrat fällt man Histidinquecksilber durch Zusatz von kaltgesättigter Sodalösung bis zur Phenophthaleinreaktion wieder aus. Den Nieder-

schlag wäscht man durch mehrfaches Dekantieren mit Wasser und löst ihn dann wieder in Salzsäure.

Diese Lösung wird möglichst unter Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei HgS ausfällt. Man filtriert von diesem ab und dampft das Filtrat zur Kristallisation ein. Die Mutterlaugen werden weiter eingeengt. Schließlich werden die gesammelten Kristalle aus der fünffachen Menge Alkohol von 60% umkristallisiert. F. 251°. Sollte der F. noch nicht richtig sein, so reinigt man über das Pikrat, indem man 10 g Pikrinsäure in 200 ccm Wasser zusetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein braunes Öl aus, das sich bald in gelbe Kristalle von Histidinpikrat verwandelt. Abgesaugt und auf Ton getrocknet haben sie F. 86°. Das Pikrat versetzt man mit dem achtfachen seines Gewichtes an etwa 20%iger Salzsäure und schüttelt längere Zeit kräftig durch, worauf man es einige Zeit in den Eisschrank stellt. Die größere Menge Pikrinsäure kristallisiert aus und wird abfiltriert. Den Rest entfernt man aus dem Filtrat durch Ausäthern. Die ausgeätherte Flüssigkeit wird zur Kristallisation eingedampft. Aus den Mutterlaugen kann man noch weiteres brauchbares Histidinchlorhydrat durch Ausfällen mit Alkohol gewinnen.

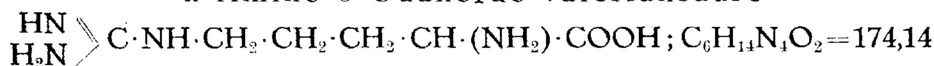
Ausbeute: 12—14 g Histidinchlorhydrat.

Eigenschaften und Vorgang: Siehe voriges Präparat.

Literatur: Schw. 132.

40. d-Arginin-chlorhydrat

α-Amino-δ-Guaneïdo-valeriansäure



$$\begin{matrix} HN \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot(NH_2)\cdot COOH;\ C_6H_{14}N_4O_2=174{,}14$$

Ausgangsstoffe:

100 g Gelatine,
20 g Flaviansäure (Naphtholgelb S) (siehe organ. Präparate),
11 ccm Eisessig,
48 g Barythydrat,
Natronlauge (33%ig),
etwa 105 ccm konz. Salzsäure (38%ig),
Alkohol (96%ig).

Geräte: Rundkolben 500, Saugflasche 500, 100, mittlere und kleine Nutsche, größere Reibschale, Kohlensäure-Kipp.

Dauer: 3 Tage (½).

Ausführung:

I. d-Arginin-flavianat

100 g Gelatine werden in einem Kolben (500) mit 100 ccm konz. Salzsäure (38%ig) 8—10 Std. am Rückflußkühler auf dem Draht-

netz kräftig gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt, mit 5 ccm Eisessig versetzt, mit 33%iger Natronlauge bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gegen Kongo abgestumpft und dann noch weitere 6 ccm Eisessig zu der Lösung gefügt. Man filtriert, wenn nötig und versetzt das Filtrat mit der heißen Lösung von 20 g Flaviansäure in 100 ccm Wasser. Nach 1/4—1/2 Std. beginnt sich das Flavianat abzuscheiden. Man läßt 1 bis 2 Tage stehen, saugt scharf ab, verreibt den Niederschlag zur Entfernung mit gefallener Flaviansäure zweimal mit je 200 ccm kalten Wassers und saugt jedesmal scharf ab.

Ausbeute: 18—22 g.

II. d-Arginin-monochlorhydrat

Das Flavianat wird in einer großen Reibschale in 100 ccm heißem Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 40 g Bariumhydroxyd in 120—130 ccm heißen Wassers gut verrieben und heiß abgesaugt. Der Niederschlag von Bariumflavianat wird mit 200 ccm heißem Wasser, das weiter 8 g Bariumhydroxyd enthält, nochmals heiß verrieben und abgesaugt. (Aus dem Ba-Salz kann die Flaviansäure wiedergewonnen werden, indem man dieses mit einem kleinen Überschuß 20%iger Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, heiß absaugt und die freie Sulfonsäure unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure aus dem klaren Filtrat auskristallisieren läßt.)

In die vereinigten Filtrate wird sofort ein lebhafter Kohlensäurestrom eingeleitet, bis die Reaktion schwach sauer ist, dann saugt man vom $BaCO_3$ ab, wäscht mit Wasser gut aus, engt das Filtrat auf dem Wasserbad auf 100—150 ccm ein, filtriert von ausgefallenem $BaCO_3$ ab und versetzt mit konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion (3—4 ccm). Nach kurzer Zeit fällt beim Reiben aus der erkalteten Lösung noch etwas Flaviansäure aus, von der man abfiltriert. Das Filtrat wird durch kurzes Aufkochen mit Tierkohle entfärbt, nach abermaliger Filtration die nahezu farblose Lösung mit Ammoniak gerade eben alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Es bleibt ein Gemisch von Argininchlorhydrat und Ammoniumchlorid, welches in möglichst wenig heißem Wasser gelöst wird. Man versetzt nun die heiße Lösung so lange mit heißem 96%igem Alkohol, bis deutliche Trübung auftritt und läßt erkalten. Das Argininhydrochlorid fällt in drüsenförmig angeordneten Prismen fast quantitativ aus und wird nochmals in gleicher Weise umkristallisiert.

Ausbeute: 6—8 g.

Eigenschaften: Farblose Prismen, leicht löslich in H_2O. Das Chlorhydrat sintert bei 218° und zersetzt sich bei 235° unter starkem Aufschäumen.

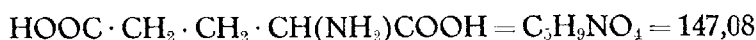
Vorgang: Bei der durch Kochen mit verd. Säuren bewirkten Hydrolyse der Eiweißstoffe der Gelatine entsteht neben anderen Spaltprodukten auch das mit Hilfe der Flaviansäure gut faßbare d-Arginin.

Bemerkungen: Das Arginin ist im tierischen Organismus als Muttersubstanz des Harnstoffs wichtig.

Literatur: G. 396.

41. Acidum glutaminicum

d-Glutaminsäure, α-Amino-glutarsäure



$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH = C_5H_9NO_4 = 147{,}08$

Ausgangsstoffe: 100 g Klebereiweiß,
330 ccm konz. Salzsäure,
Chlorwasserstoffgas (Präp. 142 anorg. Teil).

Geräte: Salzsäureentwicklungsapparat (Präp. 142 anorg. Teil), kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: 100 g Klebereiweiß werden mit 300 ccm konz. Salzsäure gelöst, dann 6 Std. am Rückflußkühler gekocht, wobei ein Teelöffel voll Tierkohle zugesetzt wird. Nun wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und filtriert und schließlich im Vakuum auf 100 ccm eingeengt. In die Lösung wird Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, nach dem Abkühlen mit einem Kristall von Glutaminsäurechlorhydrat angeimpft und das bedeckte Gefäß in den Eisschrank gestellt. Nach einigen Tagen wird das ausgeschiedene Chlorhydrat der Glutaminsäure abgesaugt. Die Kristalle werden mit eiskalter, rauchender Salzsäure gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch weitere Kristallmengen. Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat wird wiederum mit HCl gesättigt. Bei 0° kristallisiert nach einiger Zeit das Glutaminsäurechlorhydrat in großen Kristallen aus. Sie werden abgesaugt, mit kalter, konz. Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 30—40 g.

Eigenschaften: Reines Glutaminsäurechlorhydrat schmilzt bei raschem Ersitzen bei etwa 210°, doch ist der Schmelzpunkt von der Geschwindigkeit des Erhitzens etwas abhängig. Der Geschmack der Glutaminsäure ist fade und schwach sauer; sie löst sich in wenig Wasser (1:100 bei 16°), sehr wenig in Alkohol. Die Lösung der Glutaminsäure in etwa 10%iger Salzsäure zeigt $[\alpha]_D$ = etwa + 31°.

Vorgang: Das Klebereiweiß wird durch Hydrolyse mit HCl aufgespalten, wobei in der Hauptsache Glutaminsäure entsteht.

Bemerkungen: Steht kein trocknes Klebereiweiß zur Verfügung, so stellt man sich dieses aus einem stark kleberhaltigen Roggenmehl in der Weise her, daß man 500 g Mehl in einem Leinwandbeutel unter dauerndem Wasserzusatz so lange durchknetet und das austretende, die Stärke enthaltende Wasser abgießt, bis dieses fast klar ist. Dann wird der Kleber in einer Schale nochmals mit Wasser ausgeknetet und in dünner Schicht auf einer Glasscheibe getrocknet.

Literatur: Wr. 208.

II. Aromatische Säuren

42. Acidum benzoicum

Benzoesäure (aus Benzoeharz)



$C_6H_5 \cdot COOH = 122,05$

Ausgangsstoffe: 50 g Siam-Benzoe,
20 g gebrannter Kalk,
reine, konz. Salzsäure.

Geräte: Becherglas 1000, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man zerreibt das Benzoeharz, eventuell unter Zusatz von Sand, möglichst fein und vermischt mit einem in einem Becherglas (1000) aus 20 g gebranntem Kalk und 100 ccm Wasser hergestellten Kalkbrei. Nach 2 Std. Stehen setzt man 500 ccm Wasser zu und kocht langsam 1/2 Std. auf dem Drahtnetze, gießt nach dem Absetzen die Flüssigkeit durch eine Nutsche, kocht den Rückstand noch mehrmals mit wenig Wasser aus und saugt schließlich auf einer Nutsche ab. Die Filtrate werden nach dem Entfärben mit Tierkohle und nochmaligem Filtrieren bis auf etwa 250 ccm eingedampft und mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion (Kongopapier!) versetzt. Nach einiger Zeit wird die ausgeschiedene Benzoesäure abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nochmals aus möglichst wenig kochendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 6—8 g.

Eigenschaften: Weiße, seidenglänzende Blättchen, F. 122°.

Prüfung: DAB. 6, S. 13.

Vorgang: Die Benzoesäure ist im Benzoeharz bis zu 18% enthalten. Sie wird daraus als wasserlösliches Kalksalz extrahiert und aus diesem durch Salzsäure freigemacht. Auch durch Sublimation kann die Säure aus dem Harz gewonnen werden.

Literatur: B. I, S. 243.

43. Acidum gallicum

Gallussäure, Trioxybenzoesäure



$C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH \cdot H_2O$ (1, 2, 3, 5) = 188,06

Ausgangsstoffe: 25 g Tannin (Acid. tannicum),
15 g Natriumhydroxyd.

Geräte: Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 25 g Tannin werden in 25 ccm heißem Wasser gelöst und in einem Becherglas (100) mit einer Auflösung von 15 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und wird noch 3—4 Std. bei einer Temp. von etwa 60—70° gehalten. Bei Beginn setzt man ½ ccm Bisulfitlauge und dann alle Stunden noch einige Tropfen hinzu. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 35 ccm kaltem Wasser und fällt die Gallussäure durch Ansäuern mit konz. Salzsäure aus. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt und die noch schwarzbraun gefärbte rohe Gallussäure in etwa der vierfachen Menge heißem Wasser, dem 1 ccm schweflige Säure und 2 ccm 25%ige Salzsäure und etwas Tierkohle zugesetzt werden, gelöst und die Lösung schnell durch ein Faltenfilter filtriert. Die Gallussäure scheidet sich fast farblos aus. Nötigenfalls wird nochmals umkristallisiert. Zu trocknen bei niedriger Temp., nicht im Exsikkator. Eisen ist peinlichst fernzuhalten!

Ausbeute: 17—20 g Rohprodukt.

Eigenschaften: Farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen. Löslich in 85 T. H_2O (20°), leicht in siedendem H_2O, in etwa 6 T. Weingeist, in 12 T. Glyzerin, schwer in Äther.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 20.

Vorgang: Im Tannin ist die Gallussäure als „Digallussäure" glykosidartig an Traubenzucker gebunden, wahrscheinlich als Pentadigalloylglykose $C_{56}H_{52}O_{46}$, die beim Kochen mit Alkalien oder Säuren aufgespalten wird. Die Gallussäure kann aus dem Verseifungsprodukt, in dem sie als Natriumsalz vorliegt, durch Säuren ausgefällt werden. Der Zusatz von schwefliger Säure bzw. Sulfitlauge soll die Bildung von schwarzgefärbten Oxydationsprodukten verhindern.

Literatur: Eigenes Manuale; H. I, 151 (dort saure Verseifung).

44. Acidum chinicum

Chinasäure

Tetraoxyhexahydrobenzoesäure $C_6H_7(OH)_4 \cdot COOH \cdot H_2O = 210{,}11$

Ausgangsstoffe:

100 g gepulverte Chinarinde, oder noch besser das wäßrige Filtrat der Kalkfällung von der Chinindarstellung (Präp. 82), Kalkmilch.

Geräte: Koliertuch, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Wochen (½).

Ausführung: Man behandelt 100 g Chinarinde 2—3 Tage lang mit 1000 ccm kaltem Wasser, koliert, filtriert, versetzt den Auszug mit wenig Kalkmilch, um Chinagerbsäure und kleine Mengen von Alkaloiden zu fällen, und dampft das Filtrat zum Sirup ein. Nach mehrwöchigem Stehen an kühlem Ort kristallisiert chinasaures Kalzium aus. Man saugt ab und reinigt das Salz durch Umkristallisieren aus möglichst wenig Wasser oder stark verdünntem Alkohol. Zur Abscheidung der freien Chinasäure löst man das Kalziumsalz in der zehnfachen Menge Wasser und fällt vorsichtig das Kalzium mit einer verdünnten Oxalsäurelösung aus, wobei man einen Überschuß vermeiden muß. Das Filtrat wird zur Kristallisation eingedampft, mit Alkohol verrieben und abgesaugt.

Ausbeute: Einige Gramm.

Eigenschaften: Farblose rhombische Prismen, F. = 163°. Geschmack stark und rein sauer. Löslich in 2 T. H_2O, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wäßrige Lösung ist linksdrehend $[\alpha]_D 20° = -42°$ bis $-44°$.

Prüfung: Erg. B. 5, S. 4. Überführung in Protokatechusäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot COOH$: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel 1 g KOH mit wenigen Tropfen H_2O, trägt 0,2 g Chinasäure ein und hält die Schmelze einige Zeit in Fluß. Die grünlichgelbe Schmelze löst sich mit rötlicher Farbe in H_2O, auf Zusatz von HCl verschwindet die Farbe. Die saure Lösung wird durch einen Tropfen $FeCl_3$-Lösung dunkelgrün, diese Färbung geht auf Zusatz von Na_2CO_3 in Dunkelrot über (Protokatechusäure).

Vorgang: Die Chinasäure ist in der Chinarinde zu 5—8% enthalten, gebunden an Ca und an die Alkoloide. Durch Zusatz von Kalkmilch zu dem wäßrigen Auszug der Chinarinde werden die Chinagerbsäure und die Alkaloide freigemacht und die Chinasäure in das wasserlösliche Ca-Salz übergeführt.

Bemerkungen: Chinasäure ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Außer in der Chinarinde findet sie sich in den Blättern der Heidelbeere, in den Kaffeebohnen, in vielen Gräsern, in der Zucker-

rübe und in vielen anderen Pflanzen. Chemisch ist sie eine Tetraoxyhexahydrobenzoesäure: $(HO)_4 \cdot C_6H_7 \cdot COOH$. Durch Oxydation gibt sie Chinon, durch Erhitzen mit HJ: Benzoesäure.

Literatur: H. I, 974.

III. Verschiedene Säuren

45. Acidum abietinicum

Abietinsäure



$C_{20}H_{30}O_2 = 302{,}2$

Ausgangsstoffe: 50 g Kolophonium,
etwa 250 ccm Alkohol (vergällt),
etwa 250 ccm Eisessig.

Geräte: Saugflasche 250 ccm, mittlere Nutsche.

Dauer: 8—10 Tage (1).

Ausführung: 50 g Kolophonium werden in 150 g Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1,5 ccm 38%iger Salzsäure (D = 1,19) ½ Std. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Tritt auf den Salzsäurezusatz eine Fällung ein, was zu vermeiden ist, so war der Alkohol zu hochprozentig. Man setzt dann einige Tropfen Wasser zu und erhitzt bis zur Wiederauflösung. Dann läßt man über Nacht stehen, kocht dann nochmals ½ Std. am Rückfluß und setzt dann zu der heißen Lösung die der zugesetzten Salzsäure äquivalente Menge 10-n- (= 40 vol.-proz.) Natronlauge, d. h. für 1,5 ccm 38%ige Salzsäure 1,8 ccm und außerdem noch so viel Lauge, daß auch ⅕ der Harzsäuren neutralisiert wird.

Diese Laugenmenge findet man folgendermaßen: Man löst 5 g Kolophonium in 50 ccm Alkohol und titriert mit n-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein. Wurden hierzu beispielsweise 15 ccm verbraucht, so würden die angewandten 50 g 150 ccm verbrauchen, ⅕ hiervon wären 30 ccm n- oder 3,0 ccm 10-n-NaOH. Diese Menge wäre also außer den obigen 1,8 ccm zuzusetzen. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° (manchmal auch erst nach Tagen!) kristallisiert das Komplexsalz $C_{19}H_{29} \cdot COONa \cdot 3\ C_{20}H_{30}O_2$ aus, das nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol mittels Eisessig in Harzsäure und Natriumazetat zerlegt wird.

Das beim Filtrieren des Komplexsalzes erhaltene alkoholische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene braune Harz wird bei 100° getrocknet. Dann wird, wie oben, wieder eine 33%ige alkoholische Lösung hergestellt und mit 1%iger Salzsäure gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht gießt man die Lösung in Wasser. Die erhaltenen braunen Flocken werden zusammen mit

dem durch Zersetzen mit Eisessig gewonnenen Produkt in sehr wenig vergälltem heißem Alkohol gelöst. Die nach Stehen bei 0° ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, nochmals in sehr wenig heißem Alkohol gelöst und die Lösung zur Kristallisation bei 0° aufbewahrt. Auf diese Weise wird so oft umkristallisiert, bis man Abietinsäure vom F. = 165/166° erhält.

Ausbeute: Die Ausbeute schwankt stark, je nach der Herkunft des Kolophoniums, zwischen 10 und 30 g.

Eigenschaften: Weiße oder schwach gelblich gefärbte Kristalle. F. = 165—166°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Azeton und Essigsäure.

Vorgang: Kolophonium stellt ein Gemisch isomerer Harzsäuren von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ dar. Die in dem bei tieferer Temp. gewonnenen Kolophonium enthaltenen rechtsdrehenden Säuren werden durch die Einwirkung von Mineralsäuren auf die alkoholische Lösung in linksdrehende Säuren übergeführt. Setzt man NaOH entsprechend 1/5 der vorhandenen Harzsäuren zu, so erhält man ein in Alkohol unlösliches Komplexsalz der Abietinsäure: $C_{19}H_{29}COONa \cdot 3\,C_{20}H_{30}O_2$, während unverändertes Kolophonium in Alkohol löslich ist. Kolophonium beginnt bei 88° zu schmelzen, während das Rohprodukt der isolierten Harzsäuren bei 135° schmilzt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol wird der F. bis auf 166° erhöht.

Literatur: C. 1928 I. 341; C. 1923 III. 1269; C. 1915 I. 1265; C. 1922 III. 1379.

46. Acidum camphoricum

α-Kampfersäure



$C_8H_{14}(COOH)_2 = 200{,}12$

Ausgangsstoffe:

30 g Kampfer,
300 ccm Salpetersäure (D 1,27)
(aus 200 ccm konz. 65 %iger Säure + 100 ccm Wasser),
etwa 50 g kristallisiertes Natriumkarbonat,
konz. Salzsäure.

Geräte: Rundkolben 1000, möglichst mit aufgeschliffenem, weitem Steigrohr, Fraktionierkolben 500, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 5 Tage (1/2).

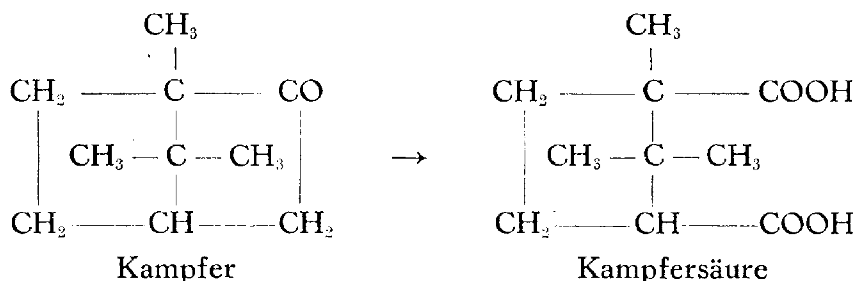
Ausführung: Man gebraucht einen Literkolben, möglichst mit aufgeschliffenem, 1,5 m langem, etwa 1 cm weitem Kühlrohr. Hat man keinen derartigen Schliffkolben, so kittet man nach dem Ein-

füllen der Ausgangsstoffe mit Gips und Asbestschnur ein Steigrohr in den langen engen Hals eines Literkolbens. In den Kolben bringt man 30 g Kampfer und 300 ccm Salpetersäure (D = 1,27) und erhitzt auf dem Wasserbade unter dem Abzug so lange, bis die Entwicklung von Stickoxyden nachläßt (etwa 60 Std. lang) und die Dämpfe in dem Kühlrohr nur noch wenig gefärbt sind. Nach völligem Erkalten sammelt man die in der Salpetersäure ausgeschiedenen Kristalle von Kampfersäure, indem man die Flüssigkeit durch ein Bäuschchen Asbest oder Glaswolle gießt. Das Filtrat kann man zur Darstellung einer weiteren gleichen Menge Kampfersäure benutzen, nachdem man es durch Zusetzen von 100 ccm konz. Salpetersäure wieder verstärkt hat. Schließlich destilliert man bis auf etwa 1/5 ab. Scheiden sich nach dem Erkalten noch Kristalle ab, so vereinigt man diese mit der ersten Abscheidung. Die abdestillierte Salpetersäure kann zu technischen Zwecken benutzt werden. Die gesammelten Kristalle übergießt man mit der fünffachen Menge Wasser, erhitzt und fügt soviel kristallisiertes Natriumkarbonat hinzu, daß Auflösung erfolgt (40—45 g), und die Auflösung schwach alkalisch reagiert. Man filtriert von etwas unverändert gebliebenem Kampfer ab und läßt kristallisieren. Die erhaltenen Kristalle von kampfersaurem Natrium löst man dann in der zehnfachen Menge Wasser auf, setzt soviel überschüssige konz. Salzsäure hinzu, daß Kongopapier stark gebläut wird, läßt kristallisieren und reinigt die Kristalle durch Umkristallisieren aus der 15fachen Menge siedenden Wassers unter Zusatz von Tierkohle.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 186°, geruchlos, löslich in 150 T. kaltem und in etwa 15 T. siedendem H_2O, leicht löslich in Weingeist, Äther, Chloroform. Die Kampfersäure besitzt zwei asymmetrische C-Atome und ist daher optisch aktiv.

Vorgang: Durch Oxydation reißt eine C—C-Bindung im Kampfer auf und es bildet sich die zweibasische Kampfersäure. Die Oxydation kann weitergehen, wobei sich Camphan und Camphoronsäure und schließlich Trimethylbernsteinsäure bilden, die uns hier aber nicht weiter interessieren.



Kampfer Kampfersäure

Die Kampfersäure ist schwer in der Salpetersäure löslich und scheidet sich aus, während die anderen Säuren gelöst bleiben.

Da die Kampfersäure hartnäckig Kampfer festhält, muß die Reinigung über ein Salz geschehen.

Literatur: H. I, 130; V, 1937; II, 371.

47. Acidum glycocholicum

Glykocholsäure

48. Acidum cholicum

Cholsäure

$C_{21}H_{40}O_5 = 408,31$

Ausgangsstoffe:

21 frische Rindergalle (am besten Wintergalle),
etwa 350 ccm Äther,
150 g Ätzkali,
40 g Schwefelsäure (25 %ig),
konz. Salzsäure,
etwa 250 ccm Alkohol (vergällt),
etwa 200 ccm absoluter Alkohol.

Geräte: Scheidetrichter 1000, Jenaer Rundkolben 3000 oder kupferner bzw. eiserner Kessel, großes Sandbad oder Baboblech, Filtrierstutzen 2000, Saugflasche 1000, 250, mittlere Nutsche.

Dauer: Mehrere Tage (1/2).

Ausführung:

I. Glykocholsäure.

In einem Scheidetrichter (1000) schüttelt man 500 ccm Galle mit 300 ccm Äther kräftig durch, hierauf fügt man 40 ccm 25 %ige Schwefelsäure hinzu und schüttelt das Ganze sofort nochmals 3 Minuten lang anhaltend durch. Nach längerem Stehen, gewöhnlich am anderen Tage, hat sich die Glykocholsäure in schneeweißen Nadeln als voluminöse Kristallisation in der Zwischenschicht ausgeschieden. Man saugt ab und wäscht mit wenig Wasser und Äther. Zur Reinigung löst man heiß in sehr wenig Alkohol, setzt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu, nimmt diese durch Erhitzen wieder weg und läßt langsam auskristallisieren.

Ausbeute: Stark wechselnd.

Eigenschaften: Weiße, feine Nadeln. F 152°. (Erweichen bei 133°.) Leicht lösl. in absol. Alkohol, unlösl. in Äther.

II. Cholsäure. $C_{24}H_{40}O_5$

1½ l der Galle werden mit 150 g technischem Ätzkali versetzt und am Rückflußkühler 18 Std. lang gekocht. Am besten eignet sich dazu ein kupferner oder eiserner Kessel, man kann aber auch einen großen Jenaer Rundkolben (3000) verwenden, den man auf dem Sandbade oder auf dem Baboblech erhitzt. Nach dem Erkalten wird die alkalische Flüssigkeit in einem Filtrierstutzen unter ständigem Umrühren mit einem langen dicken Glasstab mit Salzsäure (1 T. konz. $HCl + 2$ T. H_2O) eben sauer gegen Kongopapier gemacht; dabei fallen die Gallensäuren und der Gallenfarbstoff (Biliverdin) als harzige grüne Massen aus. Nach 24stündigem Stehen über der Salzlösung ist der anfangs knetbare Kuchen hart und kristallinisch geworden und läßt sich zerbröckeln. Man hebt ihn ab, zerteilt ihn soweit als möglich mit den Fingern in einer Schale unter frischem Wasser und saugt die krümelige Masse auf einer Nutsche ab, auf der man sie nochmals gut auswäscht. Die rohen Säuren müssen jetzt vor der weiteren Verarbeitung vollkommen getrocknet werden. An der Luft in dünner Schicht auf einer Glasplatte oder auf Filtrierpapier dauert das gut acht Tage. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man das anhaftende Wasser im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 und festem KOH wegnimmt. Man erhält so 70—80 g einer hellgraugrünen Substanz, die sich staubfein pulvern läßt. In diesem Zustand übergießt man das Rohprodukt in einem Erlenmeyerkolben mit ⅔ Vol. von seinem Gewicht absoluten Alkohols und sorgt durch Umschütteln dafür, daß die ganze Masse benetzt wird. Schon nach einem Tage ist ein Kristallbrei entstanden, indem sich die gut kristallisierende Alkoholverbindung der Cholsäure gebildet hat. Nach zweitägigem Stehen saugt man den dicken Kristallbrei auf einer mittelgroßen (5 cm) Nutsche scharf ab, spült, wenn die dunkelgrüne Mutterlauge fast vollständig abgetropft ist, mit wenig frischem absolutem Alkohol den Rest der Kristallisation aufs Filter und wäscht schließlich so lange mit absolutem Alkohol nach, bis die anhaftende Lauge verdrängt und das abtropfende Lösungsmittel nur mehr hellgrün gefärbt ist. Man erhält so nach dem Trocknen der Substanz auf dem Wasserbad 60—65 g schon ziemlich reine Cholsäure.

Zur weiteren Reinigung kocht man die kristallinische Säure mit dem ihrem Gewicht gleichen Vol. Weingeist am Rückflußkühler ¼ Std. lang aus, läßt, ohne zu filtrieren, über Nacht stehen, saugt dann wieder scharf ab, wäscht mit Alkohol nach und kristallisiert die jetzt fast farblose Säure aus siedendem Weingeist durch Kochen am Rückflußkühler um. Beim Erkalten kristallisiert die reine Cholsäure aus. Die Mutterlauge gibt beim Einengen noch eine weitere

Menge. Sehr gut kann man auch die vorgereinigte Säure durch Extraktion aus der Soxhlethülse mit Essigester reinigen.

Ausbeute: 35—38 g.

Eigenschaften: Glasklare, tetraedrische Kristalle. F. 196°; unlöslich in H_2O, löslich in Alkohol und Essigester.

Bemerkung: Die beiden wichtigsten Gallensäuren, die Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ und die Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ sind in der Rindergalle mit Glykokoll und teilweise mit Taurin amidartig verbunden als Glyko- und Tauro-chol- und -desoxycholsäure. Durch die Verseifung wird der stickstoffhaltige Paarling abgespalten.

Sehr interessant ist, daß in den Gallensäuren dasselbe chemische Ringsystem vorhanden ist, wie in einer Reihe anderer biologisch wichtiger Stoffe, so z. B. im Cholesterin, Ergosterin, Vitamin D, männlichen und weiblichen Sexualhormon und im Krötengift, sowie in den Herzgiften von Digitalis und Strophantus.

Über die Gewinnung von Cholsäuremethylester, Desoxycholsäure, Cholansäure, Cholesterin und Fettsäuren aus der Galle siehe G. 405.

Literatur: G. 403.

49. Acidum huminicum

Huminsäuren, Huminstoffe

I. Aus Rohrzucker.

Ausgangsstoffe:

200 g Rohrzucker,
500 g 75%ige Schwefelsäure (D 1,675) (= 300 ccm) (390 g 96%ige Säure + 110 g H_2O),
Eis.

Geräte: Becherglas 1000, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche, Filtrierstutzen etwa 7000, Tropftrichter 250—300.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Der Zucker wird unter Rühren in 200 ccm Wasser gelöst. Inzwischen werden 500 g 75%ige Schwefelsäure hergestellt und abgekühlt. Zu der Zuckerlösung, die sich in einem Becherglas (1000) befindet (das in zerstoßenem Eis steht) und mittels Rührwerk gut gerührt wird, läßt man langsam die Schwefelsäure zutropfen, wobei die Temperatur des Gemisches nicht über 35° steigen soll. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Becherglas mit Inhalt auf dem Wasserbad 3 Std. auf 65° erhitzt. Droht die Temperatur höher zu steigen, dann wird durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Die zunächst farblose Flüssigkeit wird bald braun und ist nach 3stündigem Erhitzen schwarzbraun und

leicht getrübt. Nach dem Erkalten wird sie in dünnem Strahl in 6 l eiskaltes Wasser gegossen, wobei sich eine braune, flockige voluminöse Masse abscheidet, die man 1½ Tage absetzen läßt. Dann hebert man die überstehende braune Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag zweimal durch Dekantieren mit je 1 l Wasser aus, saugt auf einer Nutsche ab und wäscht solange mit kaltem Wasser nach, bis das Filtrat SO_4''-frei ist. Schließlich wird bei niedriger Temperatur, zuletzt im Vakuumexsikkator getrocknet und zerrieben.

Ausbeute: Etwa 8 g.

Eigenschaften: Dunkelschwarzbraunes Pulver, beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge mit brauner Farbe löslich, feucht leichter als schon getrocknet. Aus der Lösung fallen beim Ansäuern die Huminsäuren wieder aus. Verbrennen beim Erhitzen unter Funkensprühen. Unschmelzbar, amorph. In Säuren und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Bereits bei 90—100° tritt Zersetzung unter CO_2- und H_2O-Abspaltung ein.

Vorgang: Nicht in eine Formel zu kleiden. Die Huminsubstanzen stellen keine einheitlichen Verbindungen dar.

Literatur: Klein III, II, 1, 334.

II. Aus Torfmull oder Rohbraunkohle.

Ausgangsstoffe: 500 g Torfmull oder Rohbraunkohle,
25—75 g Natriumhydroxyd,
Salzsäure.

Geräte: Filtrierstutzen 3000, großer Trichter, mindestens 30 cm Durchmesser, oder große Zentrifuge, Dialysierbeutel.

Dauer: 8—10 Tage (½).

Ausführung: Der Torfmull oder die feingesiebte Braunkohle evtl. auch zerstoßene Brikettmasse wird mit 2—3 l verd. Natronlauge (1,25%ig) angerührt und unter öfterem Umrühren einige Tage stehengelassen. Ist die Mischung nicht mehr alkalisch, was bei Braunkohle meistens der Fall ist, wird noch NaOH zugegeben. Alsdann wird der Torfmull ausgepreßt und die Kolatur filtriert. Bei der Braunkohle läßt man nach dem letzten Umrühren zwecks Absetzens noch acht Tage länger stehen, hebert die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit soweit als möglich ab und filtriert durch ein recht großes Faltenfilter. Der Bodensatz wird entweder abzentrifugiert oder bei der Billigkeit des Ausgangsstoffes verworfen und auf die vollständige Abtrennung verzichtet. Die klaren braunen alkalischen Flüssigkeiten werden dann mit Salzsäure angesäuert und die ausgefällten Huminsäuren zunächst durch Dekantieren mit Wasser bis zur Cl-Freiheit ausgewaschen, dann durch Zentrifugieren

und Absaugen gewonnen. Bei der Braunkohle hat man hierbei oft Schwierigkeiten, da die Huminsäuren besonders reichlich und in so feiner Verteilung ausfallen, daß eine Dekantation und Filtration manchmal unmöglich ist. Man läßt daher soweit als möglich absetzen und bringt zwecks Auswaschens den Huminsäureschlamm in einen aus einem großen Bogen Zellophanpapier hergestellten Dialysierbeutel. Nun wird mehrere Tage gegen reichlich Leitungswasser und zuletzt gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis das Dialysat nur noch schwache Cl-Reaktion gibt. Dann wird der Inhalt des Beutels in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad bei einer 90° nicht übersteigenden Temp. (Fön!) zur Trockne verdampft, im Trockenschrank bei 80—90° getrocknet und gepulvert.

Ausbeute: Bei Torfmull etwa 15 g, bei Rohbraunkohle etwa 45 g.

Eigenschaften: Siehe unter I.

50. Acidum uricum

Harnsäure

$C_5H_4O_3N_4$ = 168,07

Ausgangsstoffe: Menschlicher Harn,
konz. Salzsäure.

Geräte: Becherglas oder Filtrierstutzen 1500.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: 1 l menschlichen Harn mit 100 ccm 38%iger Salzsäure versetzen, gut umrühren und 24 Std. stehenlassen. Die strohgelbe Farbe des Harns geht dabei in eine braunrote über und es scheidet sich ein spärlicher, kristallinischer, dunkelrotbrauner Niederschlag ab. Nachdem die Hauptmenge der Flüssigkeit vorsichtig abgegossen ist, wird der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung trennt man die Harnsäure vom Filter, löst sie in wenig Natronlauge auf, verdünnt das Filtrat auf etwa 100 ccm und fällt die Harnsäure durch Zusatz von etwa 10 ccm konz. Salzsäure aus. Nach 24stünd. Stehen filtriert man diese ab und wäscht sie mit Wasser aus. Dann wird der graue Niederschlag in wenig Sodalösung gelöst, die Lösung durch Kochen mit wenig Tierkohle entfärbt, filtriert und aus dem Filtrat durch Zusatz von konz. Salzsäure die Harnsäure wieder gefällt, die nach einigem Stehen abfiltriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird.

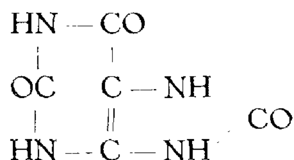
Ausbeute: Etwa 0,5 g.

Eigenschaften: Weiße, glänzende, geruch- und geschmacklose Kristallnadeln, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen.

Vorgang: Die als harnsaures Salz im Harn vorhandene Harnsäure wird durch Salzsäure ausgefällt.

Bemerkungen: Die Menge der im menschlichen Harn ausgeschiedenen Harnsäure beträgt innerhalb 24 Std. kaum 1 g, so daß nur etwa 1—2% des Nahrungsstickstoffs als Harnsäure zur Ausscheidung gelangt, während die Hauptmenge als Harnstoff (etwa 30 g) fortgeht. Im Gegensatz hierzu geht bei Vögeln und Reptilien der größte Teil des Nahrungsstickstoffs in Harnsäure über. Eine bessere Quelle zur Harnsäuredarstellung ist daher der Guano.

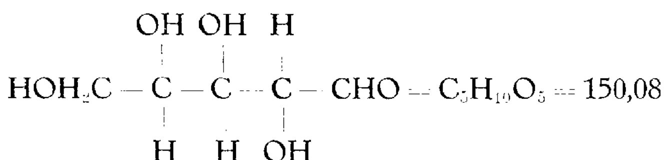
Chemisch ist die Harnsäure das 2, 6, 8-Trioxypurin von der Formel:



Literatur: St. 91.

3. Kohlenhydrate und Derivate

51. l-Arabinose



Ausgangsstoffe: 250 g Kirschgummi,
600 ccm 10%ige Schwefelsäure,
etwa 300 g Kalziumkarbonat,
etwa 200 ccm 90%iger Alkohol (vergällt),
etwa 200 ccm 70%iger Alkohol.

Geräte: Rundkolben 3000, Porzellanschale 10 l oder gute Emailleschale, Rollflasche 2000—2500, Gärverschluß, Vakuumeindampfvorrichtung.

Dauer: 7—10 Tage (½).

Ausführung: 250 g grobgepulverter Kirschgummi werden in einem 3-l-Kolben mit 1½ l Wasser übergossen, unter gelegentlichem

Umschütteln 1/2 Std. beiseitegestellt und dann durch allmähliches Erwärmen im Wasserbad weiter zum Quellen gebracht. Nach etwa 15 Min. werden 600 ccm 10%ige Schwefelsäure zu der Masse gegossen, der Kolben durch einen mit einem Steigrohr versehenen Kork verschlossen und 10 Std. im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit wird dann noch heiß in eine große, 10 l fassende Porzellan- oder unverletzte Emailleschale gegossen und sofort mittels Kalziumkarbonat gegen Kongopapier neutralisiert. (Es werden etwa 300 g gebraucht.) Man erhitzt auf dem Wasserbad, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist und die Temp. auf 90° gestiegen ist. Ist die Lösung wieder sauer geworden, wird nochmals mit Kalziumkarbonat neutralisiert, die Flüssigkeit noch heiß durch ein Tuch koliert und in eine 2—2½-l-Flasche gebracht. Es wird etwa 1 g gute Preßhefe zugesetzt, die Flasche mit Gärrohr und Stopfen verschlossen und einige Tage, jedenfalls bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat, bei einer Temp. von vorzugsweise 30—35° beiseitegestellt. In einigen Fällen findet überhaupt keine sichtbare CO_2-Entwicklung statt; dann unterbricht man den Versuch nach einer Woche. Die Flüssigkeit wird nun im Vakuum bis auf 100 ccm eingedampft, portionsweise das doppelte Volumen 90%igen Alkohols zugefügt und von den ausgeschiedenen Gummisubstanzen abfiltriert, das Filtrat im Vakuum auf 50 ccm eingedampft, 100 ccm 70%iger Alkohol zugesetzt und wieder filtriert. Das braune Filtrat wird mit Tierkohle entfärbt und im Vakuumexsikkator, über Kalk zur Kristallisation hingestellt. Die abgeschiedenen Kristalle werden nochmals aus siedendem 70%igen Alkohol umgelöst und wieder im Vakuum zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 20—30 g.

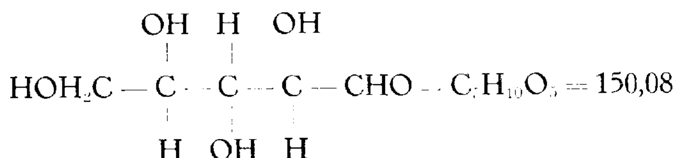
Eigenschaften: Farblose Kristalle F. 160°, rechtsdrehend.

Erläuterungen: Kirschgummi, der erhärtete Saft, der aus verletzten Kirschbäumen fließt, enthält als „Arabane" bezeichnete Polyosen, die bei der hydrolytischen Spaltung mit verd. Säuren vorwiegend eine Pentose, die Arabinose, liefern. Damit keine Zersetzung eintritt, muß vor dem Eindampfen neutralisiert werden, und zwar mit $CaCO_3$, da durch den ausfallenden Gips gleichzeitig Schmutzstoffe mitausgefällt werden. Durch die Hefe endlich sollen die begleitende Galaktose und die Glukose vergoren, also entfernt werden. Arabinose selbst ist nicht vergärbar. Es ist zu bemerken, daß die l-Arabinose optisch rechts dreht. Sie wird aber trotzdem mit l-Arabinose bezeichnet wegen der genetischen Beziehungen zur l-Glukose (siehe auch d-Fruktose, Präp. 55).

Literatur: W. 70.

52. d-Xylose

Holzzucker



$$HOH_2C-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-CHO = C_5H_{10}O_5 = 150{,}08$$

Ausgangsstoffe:

500 g von Fasern befreite feingemahlene Kokosnußschalen oder gepulverte Maiskolben,
1 l vergällter Alkohol,
100 ccm Methylalkohol,
4½ l 5%ige Salzsäure,
4½ l 5%iges Ammoniak,
4 l 4%ige Schwefelsäure,
160—180 g Kalziumkarbonat.

Geräte: Filtrierstutzen 2000—3000, Rundkolben 5000, Kochsalzbad hierzu passend, Saugflasche 1000, große Nutsche, großer Soxhletapparat, Porzellanschalen 1000 und 5000.

Dauer: 5—6 Tage (1).

Ausführung: Das Pulver der zur besseren Pulverisierung vorher scharf getrockneten zerkleinerten Schalen wird in einem Filtrierstutzen dreimal je 2 Std. lang unter öfterem Umrühren mit je 1½ l 5%iger Salzsäure digeriert und alsdann durch oftmaliges Dekantieren mit Leitungswasser ausgewaschen. Dann wird in der gleichen Weise mit etwa 5%igem Ammoniak ausgezogen, wobei man zweckmäßigerweise über Nacht stehenläßt und wieder nachgewaschen.

Der letzte ammoniakalische Auszug soll fast farblos sein. Nach dem Absaugen wird das Schalenpulver bei gelinder Wärme getrocknet und im Soxhletapparat zunächst bis zum farblosen Ablauf mit Alkohol (mit Methanol vergällt), dann in gleicher Weise mit Äther extrahiert. Die Extrakte werden verworfen. Das wiederum getrocknete Pulver wird dann in einem 5-l-Rundkolben mit aufgesetztem Kühler im Kochsalzbad (gesättigte Lösung) durch 4stünd. Kochen mittels 4 l 4%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Dann wird abgesaugt und das hellgelbe Filtrat in einer großen Porzellanschale vorsichtig mit Kalziumkarbonat neutralisiert, wieder filtriert und auf freier Flamme auf etwa ein Drittel eingedampft. Da die Flüssigkeit wieder sauer geworden ist, wird nochmals mit Kalziumkarbonat neutralisiert, nach dem Erkalten filtriert, mit geglühter Kohle aufgekocht, in eine kleinere Schale filtriert und auf dem Wasser-

bad (evtl. nochmals neutralisieren) zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Sirup wird mehrmals mit vergälltem Alkohol (etwa 500 ccm) ausgezogen. Das alkohol. Filtrat darf auf weiteren Zusatz von Alkohol keine Ausfällung mehr geben, andernfalls muß noch mehr Alkohol zugegeben werden. Nach dem Filtrieren wird der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft oder besser im Vakuum abdestilliert und der sirupöse, mit Kristallen durchsetzte Rückstand im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet. Der Brei wird alsdann mit Methylalkohol verrieben, abgesaugt und die auf der Nutsche befindlichen farblosen Kristalle von Xylose dreimal mit wenig Methylalkohol nachgewaschen. Durch Eindampfen des Filtrats, Impfen mit reiner Xylose, Stehenlassen im Exsikkator, am besten im Eisschrank und Aufarbeitung wie oben, erhält man weitere Mengen Xylose.

Ausbeute: 20—40 g, bei Maiskolben 40—50 g.

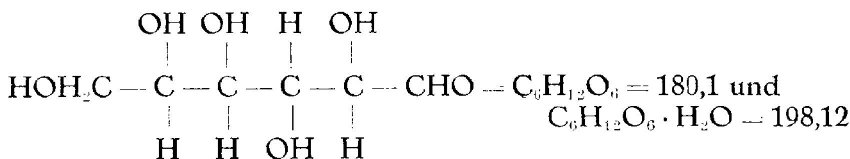
Eigenschaften: Farblose Nadeln, die im Exsikkator getrocknet, bei 144—145° schmelzen. In 100 T. Wasser sind bei 20° 117 T. löslich. Lösung ist rechtsdrehend.

Bemerkungen: Die Xylose ist eine Pentose und entsteht durch Hydrolyse der Pentosane, die im Pflanzenreich stark verbreitet sind. Sie unterscheidet sich von den Hexosen dadurch, daß sie beim Erhitzen mit verd. HCl oder H_2SO_4 Furfurol gibt. Dieses kann durch die Phlorogluzinprobe, d. h. durch Erhitzen mit HCl und Phlorogluzin, wodurch eine kirschrote Färbung auftritt, leicht nachgewiesen werden. Die Pentosen sind nicht gärungsfähig. Xylose dreht rechts. Sie zeigt die Eigentümlichkeit der Multirotation.

Literatur: V. 1937, II, 194; Liebigs Annalen 1895, **286**, 303.

53. Saccharum amylaceum

d-Glukose, Traubenzucker, Dextrose



(Aus Honig.)

Ausgangsstoffe: 100 g kristallisierter Bienenhonig,
500—600 ccm Methylalkohol,
etwa 125 ccm 90%iger Alkohol.

Geräte: Großer Porzellanmörser, Saugflasche 100, mittlere Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: 100 g gutkristallisierter Honig werden mit 100 ccm Methylalkohol im Mörser verrieben und überdeckt unter zeitweiligem Umrühren 3 Std. beiseitegestellt. Dann wird die Masse abgenutscht und mit wenig Methanol nachgewaschen. Dieser ganze Prozeß wird noch dreimal wiederholt. Die letzten 100 ccm Extrakt werden verworfen. Die vereinigten Filtrate werden auf Fruktose (Präp. 55) verarbeitet. Der Rückstand wird in der eben hinreichenden Menge siedendem Methanol gelöst und zum Auskristallisieren an einen kühlen Ort gestellt. Falls die Glukose nicht nach einigen Tagen auskristallisiert ist, so impft man die Lösung mit etwas Glukose. Die Kristalle werden schließlich abgesaugt, mit etwas Methanol nachgewaschen und eventuell nochmals aus siedendem 90%igen Alkohol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge werden eventuell durch Eindunsten weitere Kristalle gewonnen, wobei aber zu beachten ist, daß man höchstens auf die Hälfte abdampfen soll, weil sonst die Kristalle zu sehr verunreinigt sind.

Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Weiße Kristalle, die wasserhaltig gewöhnlich beim Erhitzen gegen 60° erweichen und gegen 80—82° schmelzen. Aus absol. Alkohol mikroskopische Nadeln vom F. 146°, $[\alpha]_D^{20} = +52,5°$ (für 1—4%ige Lösung). Löslich in 1,5 T. H_2O. 100 T. H_2O (17,5°) lösen 81,7 T. wasserfreie Glukose. Halb so süß wie Rohrzucker.

Prüfung: Nach dem DAB. 6, S. 593.

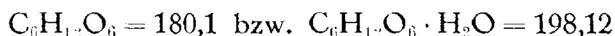
Vorgang: Für dieses Präparat darf keinesfalls flüssiger, sondern nur gut durchkristallisierter Honig verwendet werden. Es wird daher zweckmäßigerweise im Winter dargestellt. Der Honig enthält 80—85% natürlichen Invertzucker (Gemisch aus gleichen Teilen Glukose und Fruktose). Fruktose ist leicht, Glukose schwer in Methanol löslich. Es dauert bisweilen lange, bis die Glukose kristallisiert.

Bemerkungen: Glukose findet sich frei in süßen Früchten, in den Blättern, Stempeln, Samen, Wurzeln und Knollen der meisten Pflanzen, gebunden in den meisten Glykosiden und in manchen Di- und Polysacchariden. Sie ist der am häufigsten vorkommende und der wichtigste von allen Zuckern. Genau so wichtig wie für den pflanzlichen Stoffwechsel ist d-Glukose für den menschlichen und tierischen Organismus. Sie ist ein Baustein des Glykogens, der Leberstärke. Im Blut finden sich 0,062—0,1%, im normalen Harn bis zu 0,2%, beim Diabetes mellitus bis zu 10%.

Literatur: W. 71.

54. Saccharum amylaceum

d-Glukose, Traubenzucker, Dextrose



$C_6H_{12}O_6 = 180{,}1$ bzw. $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O = 198{,}12$

(Aus Rohrzucker.)
(Strukturformel s. Präp. 53)

Ausgangsstoffe:

200 g gepulverter Rohrzucker,
etwa 700 ccm 96 %iger mit Methanol vergällter Alkohol,
25 ccm rauch. Salzsäure,
50 ccm absol. Alkohol,
50 ccm Äther.

Geräte: Rundkolben 1000, Erlenmeyer 1000, größere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 4—6 Tage (¼).

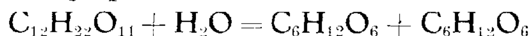
Ausführung: Auf dem Wasserbad werden 600 ccm 96 %iger vergällter Alkohol, 36 ccm Wasser und 25 ccm rauch. Salzsäure auf 45° erwärmt; unter fleißigem Umrühren trägt man dann 200 g gepulverten Rohrzucker (Raffinade oder Stampfmelis) in mehreren Portionen ein; die Temp. soll während der ganzen Zeit nicht über 50° steigen. Nach 2 Std. ist der Rohrzucker gelöst und invertiert. Lösung ist fast farblos. Man läßt im Erlenmeyerkolben erkalten, impft mit kristallisiertem Traubenzucker und bewahrt 3—6 Tage lang unter öfterem Umschwenken möglichst kalt auf. Die Kristallausscheidung wird abgesaust, mit 90 %igem Alkohol bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion, dann mit wenig absol. Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Von der Mutterlauge und der Waschflüssigkeit kann der Alkohol nachher wieder abdestilliert werden.

Der erhaltene Traubenzucker ist nicht völlig rein und kann im kleinen nur mit schlechter Ausbeute aus Wasser, besser aus absol. Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute: Etwa 40—50 g.

Eigenschaften und Prüfung siehe Präp. 53.

Vorgang: Durch Einwirkung von Salzsäure oder Enzyme nimmt Rohrzucker 1 Mol. Wasser auf und wird in 1 Mol. d-Glukose und 1 Mol. d-Fruktose gespalten.



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Die Fruktose kristallisiert nur sehr schwer, so daß es durch das Animpfen nur zur Abscheidung der schwerer löslichen d-Glukose kommt, während die Fruktose in der Mutterlauge verbleibt und

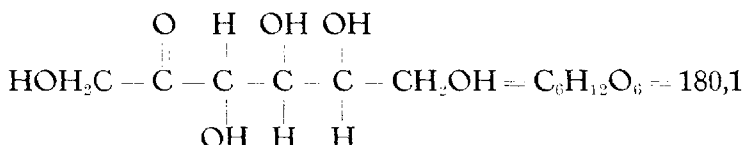
daraus, wenn auch ziemlich unrein, durch Eindampfen gewonnen werden kann.

Bemerkungen: Siehe Präp. 53 und 55.

Literatur: Soxhlet, Journal für prakt. Chem. (2) 21 (1880) 244; V. II, 179.

55. d-Fruktose

Fruchtzucker, Laevulose



Ausgangsstoffe:

Die bei der Darstellung der Glukose (Präp. 53) erhaltene methylalkoholische Fruktoselösung aus dem Honig,
Kalziumhydroxyd (gelöschter Kalk),
etwa 100 ccm absol. Alkohol.

Geräte: Porzellanschale 500, Saugflasche 500, mittlere Nutsche, Kohlensäure-Kipp.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: Von der obigen Lösung wird bei niedriger Temp. in einer tarierten Porzellanschale das Methanol abgedampft und der Rückstand unter Eiskühlung mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, dem man 7%iges Kalziumhydroxyd zugesetzt hat. Das Gemisch wird in Eiswasser gekühlt, wobei es allmählich zu einem Kristallbrei von Kalziumfruktosat $C_6H_{12}O_6Ca(OH)_2$ erstarrt, den man absaugt, mit Wasser anrührt, wieder absaugt, in 200 ccm Wasser suspendiert und hierin CO_2 einleitet. Die Fruktoselösung wird vom ausgeschiedenen Kalziumkarbonat abgesaugt, das Filtrat zum Sirup eingedampft und durch Impfen mit Fruktosekristallen und Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht. Ist der Fruchtzucker noch nicht rein genug, so wird er unter Zusatz von Tierkohle aus der drei- bis vierfachen Menge siedendem absol., nach anderer Vorschrift aus 50%igem Alkohol umkristallisiert (Impfen!). Nach einigen Tagen absaugen.

Ausbeute: 20—30 g.

Eigenschaften: Kleine, harte, farblose Kristalle, F. 102—104°. In H_2O etwas schwerer, in Alkohol jedoch leichter löslich als Glukose. Stark linksdrehend $[\alpha]_D^{20} = -71{,}4$. Schmeckt ebenso süß wie Rohrzucker.

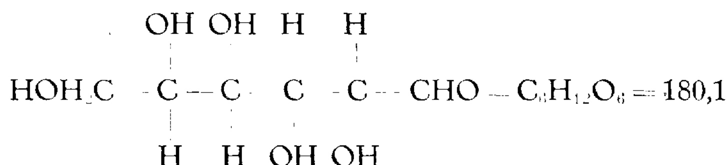
Vorgang: Fruktose bildet eine schwerlösliche Kalziumverbindung, die von der leichtlöslichen entsprechenden Glukose-

verbindung durch Auswaschen befreit werden kann. Die Fruktose kristallisiert freiwillig nur schwierig, die Lösung muß deshalb geimpft werden.

Bemerkungen: Trotz der starken Linksdrehung wird die Fruktose wegen des genetischen Zusammenhangs mit der d-Glukose d-Fruktose genannt. Fruktose ist fast ebenso verbreitet im Pflanzenreich wie die Glukose, tritt aber mengenmäßig in den Hintergrund.

Literatur: W. 72.

56. d-Mannose



Ausgangsstoffe:

100 g Steinnußdrehspäne von der Knopffabrikation,
45 ccm Salzsäure (25 %ig),
Natriumkarbonat,
35 g Phenylhydrazin,
30 %ige Essigsäure,
35 g Alkohol (95 %ig),
28 g Benzaldehyd,
50 ccm Äther.

Geräte: Rund- oder Stehkolben 1000, Saugflasche 250, 100, mittlere und kleine Nutsche, Scheidetrichter 250.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: 100 g der Späne werden mit einer Mischung von 45 ccm 25 %iger Salzsäure und 155 ccm Wasser in einem Kolben mit Rückflußkühler 6 Std. lang im siedenden Wasserbad erhitzt.

Dann wird die Masse abgesaugt, mit 100 ccm siedendem Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit etwas Tierkohle erwärmt. Die abermals filtrierte Flüssigkeit wird nun mit 35 g mit 30 %iger Essigsäure neutralisiertem Phenylhydrazin versetzt. Am nächsten Tage wird das ausgeschiedene Mannose-Phenylhydrazon dekantiert, mit etwas Wasser auf der Nutsche gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 35 g. Diese 35 g (bei anderen Mengen entsprechend umrechnen!) Phenylhydrazon werden mit einer Mischung von 35 ccm Wasser, 35 g Alkohol (95 %ig) und 28 g Benzaldehyd in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 1/2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt erkalten, nutscht vom

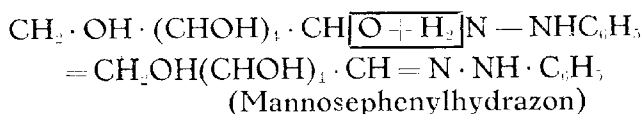
ausgeschiedenen Benzaldehyd-Phenylhydrazon ab, schüttelt das Filtrat zweimal mit 25 ccm Äther aus (ätherische Lösung verwerfen), entfärbt es durch Erwärmen mit Tierkohle, filtriert und dampft bei mäßiger Wärme zur Sirupkonsistenz ein. Der Sirup wird durch Impfen mit einem reinen Mannosekristall zum Kristallisieren gebracht und schließlich aus wenig Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 14—15 g.

Hat man keine kristallisierte Mannose zum Impfen zur Hand, dann löst man etwas von dem Mannosesirup in Methylalkohol und gibt ein halbes Vol. Äther hinzu. Am nächsten Tage wird die alkoholisch-ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Sirup abgegossen und so lange beiseitegestellt, bis sich Kristalle abscheiden.

Eigenschaften: Farblose, süß schmeckende Kristalle, F. 132°, rechts drehend, gärungsfähig.

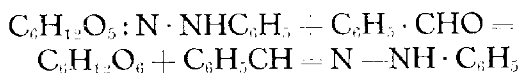
Vorgang: Die Steinnüsse enthalten ein zu den Hemizellulosen gehörendes polymeres Anhydrid, das Lävulomannan, das bei der durch HCl bewirkten hydrolytischen Spaltung 2 T. Mannose und 1 T. Fruktose liefert. Diese Monosaccharide werden in ihre Phenylhydrazone übergeführt, von dem das Mannose-Derivat (F. 188°) schwer löslich ist.



$$CH_2 \cdot OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH\boxed{O + H_2}N - NHC_6H_5$$
$$= CH_2OH(CHOH)_4 \cdot CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$$
(Mannosephenylhydrazon)

Dieses Hydrazon scheidet sich als schwerlösliches Salz aus, während das Fruktose-Derivat gelöst bleibt.

Aus dem Hydrazon wird die Mannose durch Kochen mit Benzaldehyd im Überschuß zurückgewonnen, während Benzaldehydphenylhydrazon gebildet wird.

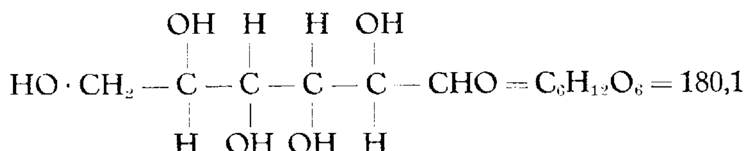


$$C_6H_{12}O_5 : N \cdot NHC_6H_5 + C_6H_5 \cdot CHO =$$
$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CH = N - NH \cdot C_6H_5$$

Bemerkungen: Mannose kommt angeblich frei in Orangeschalen, als Mannane im Salepschleim, Steinnüssen, Dattelkernen, Johannisbrotsamen und in den Keimzellen oder harten Zellwänden sonstiger Früchte vor. Neben anderen polymeren Anhydriden trifft man anhydrisierte d-Mannose in den „Hemizellulosen" des Holzes sowie in den Samen, Wurzeln und Knollen vieler Pflanzen. Auch aus einigen Flechten wurde d-Mannose erhalten.

Literatur W. 73.

57. d-Galaktose



Ausgangsstoffe: 100 g Milchzucker,
3 ccm konz. Schwefelsäure,
etwa 15 g Bariumhydroxyd,
etwa 120 ccm Eisessig,
etwas Methylalkohol und Äther.

Geräte: Rundkolben 500, Vakuumabdampfvorrichtung mit 500-ccm-Kolben, Saugflasche 250, kleine und mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: In 250 ccm Wasser, dem man 3 ccm konz. Schwefelsäure zumischt, werden 100 g Milchzucker 2 Std. lang am Rückflußkühler auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Zum Schluß kocht man noch einige Min. mit Tierkohle und fällt, ohne zu filtrieren, die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd ($Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$), das sind etwa 15 g, die man in heiß gesättigter wäßriger Lösung (löslich 1:3) unter gutem Schütteln der Zuckerlösung in diese einfließen läßt. Die Reaktion darf nicht alkalisch werden. Wenn die Lösung frei von SO_4'' und $Ba^{··}$ ist, wird sie abgesaugt und nach Zugabe von 3 ccm Eisessig im Vakuum bei 40—50° Badtemperatur auf 60 ccm eingeengt. Der entstandene Sirup wird noch warm mit 100 ccm Eisessig zur klaren Lösung vermischt, aus der nach dem Erkalten beim Reiben mit dem Glasstab oder nach dem Einimpfen einiger Galaktosekristalle dieser Zucker auskristallisiert. Nach einem Tage saugt man auf einer kleinen Nutsche scharf ab, wäscht mit wenig kaltem Eisessig, dann mit wenig kaltem Methylalkohol und schließlich mit Äther.

Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle aus Alkohol, F. 165,5° (wasserfrei) mit 1 Mol. H_2O: F. 118—120°. Die Reinheit prüft man durch Bestimmung der spez. Drehung im Polarisationsapparat. Eine wäßrige Lösung, die in 10 ccm 1 g Substanz enthält, soll im 10-cm-Rohr + 8,15° drehen. Dann ist $[\alpha]_D^{20} = 81{,}7°$. Da die Galaktose Mutarotation zeigt, beschleunigt man durch Zufügen eines Tropfens NH_3 die Einstellung des Gleichgewichts.

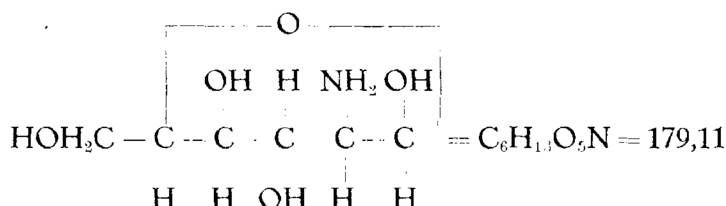
Vorgang: Das Disaccharid Laktose, aus dem der Milchzucker besteht, wird durch Kochen mit verd. Säuren hydrolytisch gespalten in 1 Mol. Glykose und 1 Mol. Galaktose. Da die Glykose

schwer kristallisiert, kann sie durch Kristallisation davon getrennt werden.

Bemerkungen: Beim Kochen mit verd. Säuren entstehen, wie bei den übrigen Hexosen, Lävulinsäure, Ameisensäure und Huminstoffe, durch starke Alkalien in der Hauptsache Milchsäure und bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure (s. Präp. 30). Letzte Reaktion dient zum Nachweis der Galaktose.

Literatur: G. 386.

58. Glukosamin, Chitosamin



Ausgangsstoffe: 200 g Panzer und Scheren von Hummern,
100—200 ccm Alkohol (vergällt),
rauchende Salzsäure.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Etwa 200 g Panzer und Scheren von Hummern, die man sich in einem besseren Restaurant sammeln und unter 30%igem vergälltem Alkohol aufheben läßt, werden mechanisch möglichst gereinigt, dann 24 Std. mit kalter verd. Salzsäure zur Entfernung des Kalkes mazeriert. Nun werden sie zerschnitten und von noch vorhandenen Muskelteilen befreit. Das so vorbereitete Material wird in einer Porzellanschale mit rauch. Salzsäure übergossen und bis zum gelinden Sieden erhitzt (Sandbad). Das Chitin geht in Lösung, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt. Beim weiteren Eindampfen beginnt das salzsaure Glukosamin auszukristallisieren. Die Kristallabscheidung wird beim Erkalten und Stehen stärker. Nun wird mit Alkohol verrührt und abgesaugt (gehärtetes Filter). Die Kristalle werden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. — Die Mutterlauge gibt beim weiteren Einengen noch eine zweite Kristallfraktion. Die Kristalle werden in warmem Wasser gelöst, die Lösung wird mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die Flüssigkeit wird bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft, beim Abkühlen kristallisiert das salzsaure Glukosamin aus.

Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Das salzsaure Salz stellt farblose Kristalle dar.

Vorgang: Durch die konz. Salzsäure wird das Chitin aufgespalten und das dabei entstehende Glukosamin als salzsaures Salz abgeschieden.

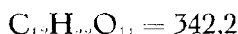
Bemerkungen: Die Gerüstsubstanz der Krustentiere enthält Chitin, das chemisch wahrscheinlich als Monoazetyldiglukosamin aufzufassen ist. Bei der Hydrolyse durch HCl entsteht das Glukosamin, das deshalb besonderes Interesse beansprucht, weil es ein Mittelding zwischen Traubenzucker und den α-Aminosäuren ist und mithin eine Brücke zwischen Zellulose, Stärke sowie den anderen Kohlenhydraten und den Eiweißstoffen, den Proteinen bildet. Auch beim Spalten von Pilzzellulose, tierischen Schleimstoffen und anderen Eiweißstoffen entstehen Glukosamin oder andere Hexosamine.

Die Konstitution des Glukosamins ist wahrscheinlich in saurer Lösung die oben angegebene, während in neutraler Lösung eine Betainform vorliegen soll.

Literatur: Wr. 196.

59. Saccharum album

Rohrzucker, Saccharose, Saccharobiose


$C_{12}H_{22}O_{11} = 342,2$

Ausgangsstoffe: 1 kg Zuckerrüben,
gebrannter Kalk.

Geräte: Reibeisen, zwei Perkolatoren etwa 1 l, Kohlensäure-Kipp, Vakuumeindampfapparatur.

Dauer: 2—3 Tage (½).

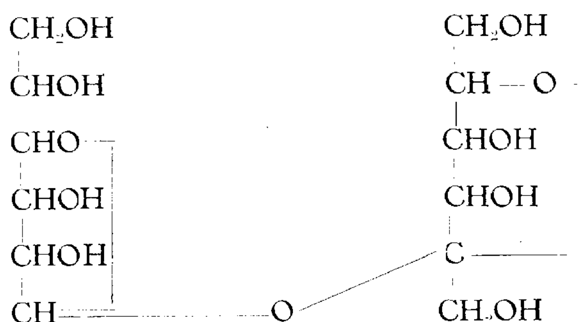
Ausführung: 1 kg Zuckerrüben werden auf einem groben Reibeisen geraspelt oder durch eine Kartoffelreibe gedreht und die Masse auf zwei Perkolatoren verteilt. Dann wird in einem Perkolator mit Wasser von 20—25° langsam perkoliert (10 Tropfen pro Min.). Der Ablauf wird zur Perkolation der anderen Hälfte benutzt, was so lange fortgesetzt wird, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr süß schmeckt. Nun wird auf 100 ccm Saft 1 g gebrannter Kalk (CaO) zugesetzt, die Mischung gekocht und die abgeschiedenen Eiweißstoffe abfiltriert. In das Filtrat wird Kohlensäure eingeleitet, wieder filtriert, das Filtrat mit Knochen- oder Blutkohle entfärbt, im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingedampft, zur Kristallisation an einen kühlen Ort gestellt und nach dem Absaugen eventuell nochmals aus wenig Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 60—100 g.

Eigenschaften und Prüfungen: Siehe DAB. 6, S. 592.

Vorgang: Durch Kochen mit Kalk werden Eiweißstoffe, Eiweiß, Schleimstoffe usw. abgeschieden und die Säuren, die andernfalls beim Eindampfen invertierend wirken würden, neutralisiert und in die schwer löslichen Kalziumverbindungen übergeführt. Diese Verunreinigungen werden abfiltriert. Im Filtrat wird der gelöste Zuckerkalk ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,CaO$) mittels CO_2 zerlegt. Es dauert bisweilen lange, bis der Zuckersirup kristallisiert, was durch Impfen mit einem Rohrzuckerkristall beschleunigt werden kann.

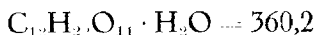
Bemerkungen: Rohrzucker findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrübe, des Zuckerahorns, Mais, Sorghus und vieler anderer Pflanzen. Beim Erhitzen bildet sich eine braune Masse, Karamel genannt, die ein Gemisch verschiedener Zersetzungsprodukte darstellt. Mit Basen bildet Rohrzucker Saccharate. Durch Hydrolyse mittels verd. Säuren entsteht ein Gemisch von d-Glukose und d-Fruktose (siehe Präp. 54); da Fruktose stärker links dreht als Glukose rechts, dreht das entstandene Gemisch links, während der Rohrzucker rechts dreht (Inversion). Da Rohrzucker weder eine Aldehyd- noch eine Ketongruppe enthält, gab E. Fischer ihm folgende Formel:



Literatur: W. 74.

60. Saccharum lactis

Milchzucker, Laktose



$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O = 360{,}2$

Ausgangsstoffe: 2 l Magermilch,
300 ccm Essigsäure (4%ig).

Geräte: Porzellanschale 500—1000, Filtrierstutzen 3000, Koliertuch, 2—3-l-Topf oder Emailleschale.

Dauer: 3 Tage (½).

Ausführung: 2 l Mager-Kuhmilch werden mit 300 ccm 4%iger Essigsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Kasein wird durch ein Koliertuch abgepreßt und kann, wie bei Präp. 94 angegeben, auf

Reinkasein verarbeitet werden. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, die ausgefallenen Eiweißstoffe abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Die nach einiger Zeit sich ausscheidenden gelben Kristalle werden in der dreifachen Menge siedenden Wassers gelöst und die Lösung durch Tierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat kristallisieren beim Erkalten weiße Kristalle von Milchzucker aus. Eventuell nochmals umzukristallisieren.

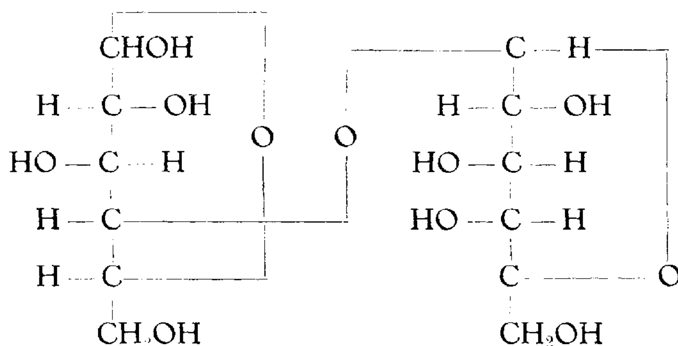
Ausbeute: 50—60 g.

Eigenschaften: Löslich in heißem H_2O, unlöslich in Äther und absolutem Alkohol, F. 202°, $[\alpha]_D^{20} = +52,3°$. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

Prüfung: DAB. 6, S. 594.

Vorgang: Die Milch enthält Fett, Kasein, Milchzucker und Salze in wäßriger Emulsion bzw. Lösung. Fett und Kasein werden ausgeschieden und die Molke eingedampft.

Bemerkungen: Laktose ist ein Disaccharid und gibt bei der Säurehydrolyse 1 Mol. d-Glukose und d-Galaktose. Da Laktose ein Osazon liefert, das durch Säuren in d-Glukose und d-Galaktose gespalten wird, muß die Galaktose glykosidisch gebunden sein, während der Glukoseteil in 1- und 2-Stellung frei ist. Daher gab E. Fischer der Laktose folgende Konfigurationsformel:



Literatur: Hammarsten, Lehrbuch d. physiol. Chem. 1907, S. 526; Hoppe-Seyler-Thierfelder, Handbuch d. physiol. und patholog. chem. Analyse 1924, S. 125.

61. Dextrinum

Dextrin

Ausgangsstoffe: 150 g Kartoffelstärke (Präp. 62),
4 g Oxalsäure,
3—4 g Kalziumkarbonat,
evtl. etwa ½ l Alkohol (vergällt).

Geräte: Becherglas 1000.

Dauer: 3—4 Tage.

Ausführung: 150 g Amylum Solani werden mit einer Lösung von 4 g Oxalsäure in 750 ccm H_2O gemischt und in einem bedeckten Becherglas unter häufigem Umrühren im Wasserbad erhitzt, solange (in halbstündigen Abständen geprüft) ein herausgenommener Tropfen der Mischung mit etwas H_2O verdünnt und mit einer verd. Jodlösung überschichtet an der Grenzfläche noch eine blaue Färbung gibt. Ist das nicht mehr der Fall (nach einigen Tagen!), dann fügt man bis zur Neutralisation Schlemmkreide hinzu (5—6 g), läßt 2 Tage in der Kälte stehen, filtriert, verdampft die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbad, bis der Rückstand nicht mehr an den Fingern klebt, zieht ihn dann in Fäden und trocknet bei gelinder Wärme. Statt des langwierigen Abdampfens zur Trockne kann man die Lösung auch bis auf 200 g eindampfen, den Rückstand mit der doppelten oder der zur Fällung hinreichenden Menge Alkohol (vergällt) mischen, erkalten lassen, die spirituöse Lösung, in die auch der etwa erzeugte Zucker übergeht, abgießen und das ausgefällte Dextrin auf dem Wasserbad trocknen. Schnell zerreiben und im Exsikkator trocknen.

Ausbeute: Durch Alkoholfällung etwa 100 g.

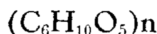
Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 195.

Vorgang: Die Stärke wird durch die Oxalsäure und das Wasser hydrolysiert, wobei als Abbauprodukt zunächst Amylodextrin, dann Achrodextrin, dann Dextrin und schließlich Glukose entsteht. Ein zu langes Erhitzen vermindert daher die Ausbeute.

Literatur: B. I, 624; V, 1927, II, 174.

62. Amylum solani

Kartoffelstärke



$(C_6H_{10}O_5)n$

Ausgangsstoffe: 1000 g rohe Kartoffeln.

Geräte: Reibeisen, Koliertuch, 2-l-Standzylinder oder Filtrierstutzen, größere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 1000 g rohe Kartoffeln werden mit Wasser gereinigt, geschält und auf einem Reibeisen gerieben. Der Kartoffelbrei wird auf ein Koliertuch gegeben und ausgepreßt. Der Preßrückstand wird so oft mit Wasser verrührt und ausgepreßt, bis sich in der Kolatur keine Stärke mehr absetzt. Aus dem gesammelten Waschwasser läßt man die Stärke absetzen und erneuert das Wasser so oft, bis es nicht mehr gelb gefärbt wird. Dann wird die Stärke abgesaugt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Ausbeute: 150—200 g = 15—20 %, je nach Kartoffelsorte.

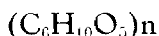
Eigenschaften: In kaltem Wasser, Alkohol und Äther unlösliches weißes Pulver. Mit Jodlösung erfolgt Blaufärbung.

Vorgang: Nach Zerreißen der Zellen der Kartoffelknollen kann die Stärke mit H_2O herausgewaschen werden.

Literatur: U. X, 584.

63. Amylum solubile

Lösliche Stärke



$(C_6H_{10}O_5)n$

Ausgangsstoffe: 100 g reine beste Kartoffelstärke (Präp. 62), 7,5 %ige Salzsäure.

Geräte: Keine besonderen.

Dauer: 7 Tage (1/4).

Ausführung: Man verrührt die Stärke in einem Becherglas mit 7,5 %iger Salzsäure und fügt schließlich so viel Säure zu, daß sie über der Stärke steht. Nun läßt man 7 Tage bei gewöhnlicher Temp. oder 3 Tage bei 40° stehen. Nach dieser Zeit hat die Stärke ihre Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die Struktur der Stärke ist aber im großen und ganzen unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch öfteres Dekantieren mit nicht zu viel kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr zeigt, saugt das Wasser möglichst ab und trocknet die Stärke an der Luft auf Filtrierpapier.

Ausbeute: Etwa 100 g.

Eigenschaften: Amorphes weißes Pulver, das in heißem Wasser leicht und klar löslich ist. 2 %ige Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisierend, trüben sich aber dann. Konz. Lösungen (10 %) gestehen beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse.

Vorgang: Das sehr große Stärkemolekül wird durch die hydrolysierende Wirkung der Salzsäure zu kleineren Aggregaten aufgespalten, die jedoch noch alle Eigenschaften der Stärke besitzen.

Literatur: V. 1937, II, 204.

64. Inulin

Inulastärke

Ausgangsstoffe: 1 kg Dahlienknollen, 20 g Kalziumkarbonat, 600—700 ccm Alkohol (96 %ig, vergällt).

Geräte: Emailletopf 3000, Koliertuch, großer Trichter oder Saugflasche 1000 und große Nutsche, Saugflasche 250 und mittlere Nutsche.

Dauer: 4 Tage (½ Tag).

Ausführung: Wenn die Knollen im Herbst aus dem Garten geholt werden, schneidet man daraus 1 kg der mehrjährigen Knollen. Diese werden zu einem Brei zerstampft, der durch den Wolf gedreht, koliert, ausgepreßt, mit 2 l Wasser angerührt, mit 20 g Kalziumkarbonat versetzt, ½ Std. auf etwa 100° erwärmt, heiß koliert und ausgepreßt wird. Die Preßsäfte werden aufgekocht, filtriert, auf 500 ccm auf dem Wasserbad eingedampft und mit dem gleichen Volum Alkohol (96%ig) gemischt. Nach ¼ Std. wird filtriert und das Filtrat an einen kühlen Ort gestellt oder einige Tage im Eisschrank gekühlt. Die ausgeschiedene weiße Masse wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, wieder in möglichst wenig (etwa 50 ccm) heißem Wasser gelöst, einige Kubikzentimeter 96%iger Alkohol bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben, erhitzt, bis die Lösung wieder klar ist, und dann in einem Becherglas in den Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gestellt. Das nunmehr reine Inulin scheidet sich allmählich aus und wird fraktioniert gesammelt, da die letzten Ausscheidungen nicht ganz rein sind. Diese werden verworfen.

Ausbeute: 30—50 g.

Eigenschaften: Weißes, sehr hygroskopisches, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliches Pulver, das beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen darf. Es darf Fehlingsche Lösung nicht reduzieren und durch Jodlösung nur gelblich gefärbt werden. Dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links.

Vorgang: Durch das Aufkochen werden Eiweißstoffe beseitigt; $CaCO_3$ bindet die Säuren, die andernfalls spaltend auf das Inulin einwirken würden. Durch starken Alkohol werden Schleim- und Mineralstoffe usw. gefällt.

Bemerkungen: Inulin steht der Stärke nahe; es ist ein Polysaccharid, ein Kohlenhydrat also, das bei der Hydrolyse in Fruktose gespalten wird. Inulin findet sich reichlich in den Wurzeln der Compositen (z. B. Inula Helenium bis 44%) und in den Dahlienknollen. Da der Inulingehalt im Herbst am höchsten ist, ist es zweckmäßig, die Darstellung etwa im Oktober vorzunehmen.

Literatur: W. 76.

4. Glykoside

65. Darstellung eines Glykosids

α-Methylglykosid

$CH_2OH \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO \cdot CH_3 = C_7H_{14}O_6 = 194{,}1$




Ausgangsstoffe: 25 g wasserfreie Glukose (Präp. 54),
100 g methylalkoholische Salzsäure (0,25 %ig),
Chlorwasserstoffgas (Präp. 189 im anorganischen Teil).

Geräte: 2—3 Einschmelzrohre (Bombenrohre), hohes Wasserbad, kleine Saugflasche und Nutsche.

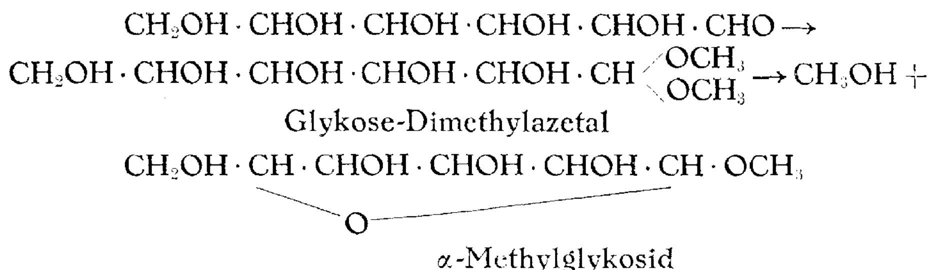
Dauer: 3 Tage (½).

Ausführung: Zur Darstellung müssen zunächst 100 g einer 0,25 %igen Lösung von Chlorwasserstoff in reinstem Methylalkohol bereitet werden. Dazu werden 10 ccm Methylalkohol in einem Gläschen genau auf der Waage austariert. Dann wird das Gläschen stark gekühlt und in dasselbe Chlorwasserstoff geleitet. Beträgt die Gewichtszunahme etwa 0,25 g, so wird die Lösung mit Methylalkohol so verdünnt, daß eine 0,25 %ige Lösung entsteht. In diese Flüssigkeit werden 25 g feingepulverte wasserfreie Glukose eingetragen, die Mischung wird am Rückflußkühler 45 Min. gekocht, wobei der Zucker in Lösung geht. Die Flüssigkeit enthält ein Produkt (wahrscheinlich das Glukose-Dimethylacetal), das durch längeres Erhitzen auf 100° in das Glykosid umgewandelt wird. Die gesamte Lösung wird deshalb in 2—3 Einschmelzrohre eingeschlossen. Die Rohre werden 50 Std. in einem kochenden Wasserbad erhitzt (Vorsicht!). Dann wird die Lösung aus den Rohren entnommen, auf ⅓ ihres Volumens eingedampft und gut abgekühlt. Wird nun mit einer Spur α-Methylglykosid angeimpft, so kristallisiert das Methylglykosid bald aus. Nach 12 Std. Stehen im Eisschrank wird abgesaugt. Das Glykosid wird aus 18 T. heißen Alkohols umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 10 g.

Eigenschaften: α-Methylglykosid bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Es schmeckt süß. $[\alpha]_D^{20} = +157{,}5°$. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, fast gar nicht in Äther. Durch Hefe wird es gespalten, nicht jedoch durch Emulsin. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert. Wird die Lösung des α-Methylglykosids kurze Zeit mit Säure gekocht, dann alkalisch gemacht und mit Fehling-Lösung gekocht, so scheidet sich Kupferoxydul ab.

Vorgang:



Literatur: Wr. 187.

66. Aesculinum

Äskulin, Äskulinsäure

$C_{15}H_{16}O_9 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O = 367,15$

Ausgangsstoffe:
1 kg Roßkastanienrinde (Cort. Hypocastani),
etwa 100 ccm Alkohol,
Bleiazetat, Schwefelwasserstoff.

Geräte: Emailletopf, Koliertuch, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: 1 kg der getrockneten, im März gesammelten, grob gepulverten Roßkastanienrinde wird zunächst einmal mit 3 l, dann noch zweimal mit je 1—1½ l Wasser je 2 Std. ausgekocht. Die Auszüge werden abkoliert, abgepreßt, filtriert und auf etwa 1 l eingedampft. Nun versetzt man den Auszug mit einer konz. Bleiazetatlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und befreit die vorher erhitzte von dem Niederschlag abgesaugte Flüssigkeit (Niederschlag heiß nachwaschen!) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuß, saugt ab, wäscht gut nach, dampft das Filtrat zu dünnem Sirup ein und überläßt diesen der Kristallisation. Der nach einigen Tagen gebildete silberglänzende Kristallbrei wird alsdann nach dem Anrühren mit etwas kaltem Wasser abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und zunächst aus 25 T. heißem Alkohol und schließlich aus 15—20 T. siedendem Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Auf Ton trocknen.

Ausbeute: 3—5 g.

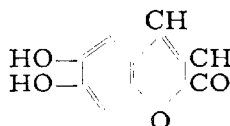
Eigenschaften: Weiße, strahlig gruppierte, atlasglänzende, geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaktion. Linksdrehend. Bei 120°—130° verliert Äskulin seine Kristallwasser, um bei 160° zu schmelzen und bei 230° sich in Äskuletin und Glykosan zu spalten. Löslich in 600 T. kaltem oder 12,5 T.

siedendem H_2O, sowie in 100 T. kaltem und 24. T. kochendem Alkohol, wenig nur in Äther. Die wäßrige Lösung zeigt noch in sehr starker Verdünnung im auffallenden Licht eine stark blaue Fluoreszenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet, durch Laugen aber wieder hervorgerufen wird. Beim Schütteln mit wenig HNO_3 entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von NH_3 tief blutrot wird. Löst man etwas Äskulin in etwa 4 Tr. konz. H_2SO_4 und fügt nach und nach etwas Natriumhypochloritlösung zu, so tritt eine intensiv violette Färbung auf.

Vorgang: Das Äskulin findet sich in freier Form in der Rinde von Aesculus Hippocastanum und kann durch Auskochen daraus gewonnen werden. Die Verunreinigungen werden mit Bleiazetat ausgefällt.

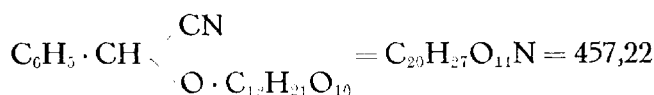
Bemerkungen Äskulin ist ein Glykosid, also eine Verbindung eines Mol. Glykose mit einem „Aglukon" dem Äskuletin. Demzufolge zerfällt es durch Säurehydrolyse oder durch Enzymwirkung, z. B. durch Emulsin, in diese beiden Spaltstücke.

Chemisch ist das Äskuletin ein Dioxycumarinderivat von der Formel:



Literatur: Schm. 1911, II, 1936; H. I, 279.

67. Amygdalin



Ausgangsstoffe:

500 g bittere Mandeln (Amygdalae amarae),
etwa 500 ccm Alkohol (mit Methanol vergällt),
100—200 ccm Äther,
300—500 ccm Petroläther.

Geräte: Großer Soxhletapparat, Erlenmeyer 1000, Steigrohr, Saugflaschen 500 und 250 mit kleiner Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Die Mandeln werden 2 Std. im Trockenschrank auf 105° erhitzt, dann durch den Wolf gedreht oder fein zerstoßen und mit leichtsiedendem Petroläther das Öl extrahiert. (Es wird

solange extrahiert, bis einige Tropfen des Petrolätherextraktes beim Verdunsten auf Schreibpapier keinen Fettfleck mehr hinterlassen.) Das nach dem Abdestillieren des Petroläthers zurückbleibende Öl kann auf Ölsäure (Präp. 15) verarbeitet werden.

Die Mandeln werden durch Erwärmen vom Petroläther befreit und in einem mit Steigrohr versehenen Erlenmeyerkolben (1000), der in einem 50° warmen Wasserbad steht, fünfmal je 2 Std. lang mit 96%igem Alkohol, das erstemal mit 100, dann mit je 60 ccm extrahiert. Gibt die letzte Extraktionsflüssigkeit noch eine Fällung auf Zusatz von Äther, so muß noch weiter in derselben Weise ausgezogen werden. Die Extrakte werden durch Watte oder Mull abgegossen. Beim Erkalten trübt sich gewöhnlich der Auszug, oder das Amygdalin kristallisiert aus.

Die vereinigten gelben Extrakte (wenigstens 300 ccm) werden erwärmt, durch einen Heißwassertrichter filtriert oder schnell durch eine Nutsche gesaugt und 24 Std. kaltgestellt (möglichst Eisschrank!). Etwa ausgeschiedene Kristalle werden abgenutscht und von der Mutterlauge soviel Alkohol abgedampft oder abdestilliert, daß wenigstens 200 ccm übrigbleiben. Die noch handwarme Flüssigkeit wird mit dem halben Vol. Äther versetzt, worauf sich beim Stehen gewöhnlich das Amygdalin in schönen Kristallen ausscheidet. Die Mutterlauge wird, wenn es sich lohnt, weiter verarbeitet, am besten, indem man sie längere Zeit im Schwefelsäureexsikkator stehenläßt und eventuell noch etwas Äther zugibt. Die beiden ersten Abscheidungen sollen jedoch getrennt von der letzten gereinigt werden. Zur Reinigung wird das Rohprodukt erst einmal aus kochendem 96%igen Alkohol (etwa der 15fachen Menge) umkristallisiert und dann weiter gereinigt, indem man es schnell in der 8fachen Menge kochenden Wassers löst, darauf soviel 96%igen Alkohol zusetzt, bis es sich eben wieder abzuscheiden beginnt, wieder erhitzt, bis die Lösung wieder ganz klar ist, etwas Tierkohle zusetzt, kurze Zeit damit erwärmt und schnell heiß absaugt. Beim Erkalten und längerem Stehen scheidet sich das Glykosid aus.

Ausbeute: 8—10 g.

Eigenschaften: Reinweiße Kristalle, F. etwa 200° (unter Zersetzung), leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Die wäßrige Lösung des Amygdalins reduziert nicht direkt, wohl aber nach dem Kochen mit verd. Säuren Fehlingsche Lösung. Läßt man die 5%ige Lösung des Glykosids mit einigen Tr. verd. Schwefelsäure und einigen ccm einer wäßrigen Anreibung von Mandeln (Emulsion) im lose verstopften Reagenzglas stehen, so macht sich nach 10 Min. der Geruch nach Benzaldehyd-Zyanhydrin bzw. Blausäure (Vorsicht!) bemerkbar, da durch das in den Mandeln enthaltene Enzym Emulsin das Glykosid

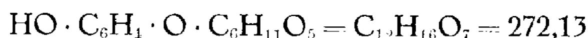
Amygdalin aufgespalten wird, wobei neben obigen Stoffen noch Glukose entsteht.

Vorgang: Das Fett muß zunächst entfernt werden, da es sonst die Isolierung des Amygdalins erschwert. Übermäßiges und langes Erhitzen soll bei der Extraktion vermieden werden. Die weitere Reinigung beruht auf der Schwerlöslichkeit des Glykosids in Äther. Da die Verunreinigungen leichter löslich sind, fällt durch Äther nur das Amygdalin aus, und erstere bleiben in Lösung. Weitere Reinigung durch Kristallisation aus Alkohol.

Bemerkungen: Amygdalin findet sich im Samen der meisten Prunaceen und Pomaceen und außerdem in den Blättern, Zweigen usw. zahlreicher anderer Pflanzen. Als Glykosid besteht es aus einem Mol. Glykose und einem „Aglukon"- oder „Genin"-Bestandteil. Dieser ist beim Amygdalin das Benzaldehyd-Zyanhydrin $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN$, das wie oben angegeben bei der Enzymspaltung und auch beim Erwärmen mit verd. HCl daraus freigemacht wird.

Literatur: W. 82.

68. Arbutin



$$HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 = C_{12}H_{16}O_7 = 272,13$$

Ausgangsstoffe: 1000 g Bärentraubenblätter (Folia Uvae Ursi),
krist. Soda,
Bleiessig,
etwa 250—300 ccm Alkohol (90%ig),
250—300 ccm Azeton.

Geräte: Filtrierstutzen 5000, großer Trichter oder Saugflasche 2000 mit Nutsche, 1 Flasche 5000, Koliertuch, Pflanzenpresse, H_2S-Apparat, unverletzter (Fe stört!) Emaillekochtopf 5000 oder Porzellanschale 2000—5000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1—2 Tage (½).

Ausführung: Die grob gepulverten Blätter werden dreimal, im ganzen mit 5 l Wasser ausgekocht. Das erstemal wird die siedende Flüssigkeit nach 5 Min. mit einer 5%igen Natriumkarbonatlösung neutralisiert, dann wird ½ Std. weitergekocht, heiß koliert und die Blätter jedesmal scharf ausgepreßt. Den vereinigten Kolaturen wird unter starkem Rühren so viel basische Bleiazetatlösung in kleinen Portionen zugesetzt, bis auf weiteren Zusatz zu einer abfiltrierten Probe kein Niederschlag mehr entsteht. Die über dem graugrünen Niederschlag stehende gelbe Flüssigkeit wird heiß durch ein großes Faltenfilter filtriert (am besten Heißwassertrichter) oder abgesaugt. Durch das klare Filtrat wird nun so lange H_2S geleitet, bis alles

Pb ausgefällt ist. Dann wird durch Erwärmen der überschüssige H_2S verjagt, die Flüssigkeit mit Bariumkarbonat neutralisiert und das Filtrat bis auf etwa 40 ccm eingedampft. Die gewöhnlich tiefbraun gewordene Lösung wird einen Tag zur Kristallisation beiseitegestellt und, falls diese dann nicht erfolgt ist, in einer Schale in den Schwefelsäureexsikkator gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und heiß mit der etwa 20fachen Menge 90%igen Alkohols oder Azetons ausgezogen, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende Arbutin wird nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle so lange aus Azeton umkristallisiert, bis es farblos ist. Will der sirupöse wäßrige Rückstand nicht kristallisieren, so verrührt man ihn mit einem Pistill zehnmal mit je 20—25 ccm Azeton und gießt die Azetonlösung jedesmal möglichst vollständig ab. Gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad befördert die Extraktion. Bei zu starkem Erwärmen lösen sich jedoch zuviel Schmutzstoffe und erschweren die Kristallisation. Von den vereinigten Auszügen wird das Azeton größtenteils abdestilliert. Aus dem Rest kristallisiert das Arbutin aus und wird nötigenfalls wie oben angegeben weiter gereinigt.

Ausbeute: 6—18 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, F. 188° (wasserfrei) und 168° wasserhaltig ($2H_2O$), lufttrocken ($\frac{1}{2}H_2O$) schmelzen sie rasch erhitzt bei 142°—143°. Sie sollen frei sein von Pb und anorganischen Salzen und dürfen Fehlingsche Lösung nicht direkt reduzieren. Optisch aktiv, linksdrehend.

Vorgang: Durch Wasser wird das Glykosid Arbutin ausgezogen. Mit Bleiessig werden Gerbsäure, Gallussäure und andere Verunreinigungen ausgefällt. Der Auszug muß neutralisiert werden, weil sonst die vorhandenen Pflanzensäuren beim Kochen das Glykosid aufspalten würden, wodurch anstatt Arbutin nur die eine Komponente, das Hydrochinon, erhalten würde.

Siehe Prüfung des DAB. 6, S. 293 auf Arbutin in Folia Uvae Ursi.

Bemerkungen: Das Arbutin ist ein in Ericaceen und Pirolaceen weit verbreitetes Glykosid, es ist aber stets mit mehr oder weniger Methylarbutin verunreinigt. Bei der Hydrolyse mit verd. Säuren oder Emulsin wird es in Hydrochinon und Glykose gespalten:

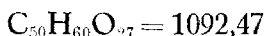


$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_{12}O_6$$

Bei der oxydierenden Spaltung entsteht Chinon, das durch den intensiven Geruch gut wahrnehmbar ist.

Literatur: W. 83.

69. Hesperidin



$C_{50}H_{60}O_{27} = 1092{,}47$

Ausgangsstoffe:

200 g unreife Pomeranzen (Fruct. Aurantii immaturi),
etwa 750 ccm Alkohol (mit Methanol vergällt),
etwa 20 g Natronhydrat,
10%ige Kalilauge.

Geräte: Perkolator, Saugflasche 500, kleine Nutsche, Kohlensäure-Kipp.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 200 g Fruct. Aurantii immaturi werden grob gepulvert und so lange mit kaltem Wasser perkoliert, bis Bleiazetatlösung in dem Ablauf keine Fällung mehr gibt. Jetzt wird die Masse in demselben Apparat weiter extrahiert, und zwar mit einer 2%igen Lösung von Natriumhydroxyd in einer Mischung aus dem gleichen Vol. Wasser und 90%igem Alkohol (etwa 1 l), bis die abfließende Flüssigkeit fast ungefärbt ist und Salzsäure keinen Niederschlag mehr gibt. Der hellbraune Auszug wird langsam mit Salzsäure ausgefällt, der gelblich weiße Niederschlag einige Male mit dest. Wasser dekantiert, dann abgesaugt und dreimal mit der 10fachen Menge (150—200 ccm) 90%igen Alkohols ausgekocht.

Die jetzt nur noch schwach gelb gefärbte sandige Masse wird in möglichst wenig 10%iger Kalilauge gelöst, das gleiche Volumen Alkohol zugesetzt und filtriert. In das Filtrat wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch nach einiger Zeit das Hesperidin ausfällt. Es wird abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol gewaschen, bis es kein Kaliumkarbonat mehr enthält (Asche prüfen!).

Ausbeute: 17—20 g.

Eigenschaften: Gelblichweiße, geschmacklose, mikroskopisch kleine Nadeln, F. 151° (unter Zersetzung). Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wohl aber in Alkalien.

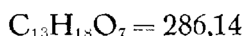
Vorgang: Das Hesperidin ist ein Phenolderivat und als solches in Alkalien löslich. Es kann daher als Phenolat aus der Droge mit verd. Alkalien extrahiert werden. Das Phenolat wird alsdann mit Säuren, zuerst mit Salzsäure, dann mit Kohlendioxyd, zerlegt, wodurch es leicht zu reinigen ist.

Bemerkungen: Das Hesperidin ist ein in der Familie der Rutaceen weitverbreitetes Glykosid. Es findet sich z. B. in den Fruchtschalen vieler Aurantieen, reichlich in den unreifen Pomeranzenschalen, und in Folia Bucco. Beim Schmelzen mit KOH liefert es Phlorogluzin.

Literatur: W. 84.

70. Salicinum

Salizin



$C_{13}H_{18}O_7 = 286{,}14$

Ausgangsstoffe:

1 kg Weidenrinde (möglichst vom Salix fragilis oder Salix praecox),
330 g Bleiglätte,
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Emaillekochtopf 3000, Koliertuch, große Porzellanschale 5000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2—3 Tage (½).

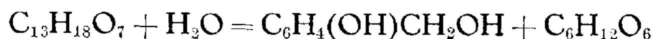
Ausführung: Man kocht 1 kg zerkleinerte Weidenrinde dreimal mit je 2 l Wasser aus, koliert, dampft auf etwa 3 l ein und digeriert das Konzentrat 24 Std. lang unter öfterem Umrühren und schwachem Erwärmen mit 330 g geschlämmter Bleiglätte. Dann filtriert man, entbleit das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, dekantiert, filtriert wiederum und dampft das Filtrat zum Sirup ein. Das in der Kälte sich ausscheidende Salizin wird gesammelt und durch Umkristallisieren aus etwas mehr als der gleichen Menge siedenden Wassers gereinigt.

Ausbeute: Stark von der Art der Rinde abhängig. 4—25 g.

Eigenschaften: Kleine farblose Nadeln, Blättchen oder rhombische Prismen von sehr bitterem Geschmack. F. 201°. Löslich in 30 T. kaltem H_2O oder Alkohol, sehr leicht in siedendem H_2O und in siedendem Alkohol, nicht in Äther oder Chloroform. Wäßrige Lösung dreht links. Konz. H_2SO_4 löst es mit roter Farbe. Erwärmt man mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so tritt der aromatische Geruch nach Salizylaldehyd, der durch Oxydation entsteht, auf.

Vorgang: Extraktion des Glykosides mittels H_2O. Ausfällung der Verunreinigungen mittels PbO.

Bemerkungen: Salizin ist das Glykosid der Weidenrinde, kommt aber auch in den Blättern der meisten Salixarten und einiger Populusarten vor. Weidenrinde enthält 1—3% hiervon. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung mit verd. Mineralsäuren oder durch Einwirkung von Enzymen (z. B. Emulsin) zerfällt Salizin in Saligenin (Salizylalkohol) und Glykose:



$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_4(OH)CH_2OH + C_6H_{12}O_6$$

Literatur: H. II, 623.

71. Saponinum

Saponin, Quillajasaponin

Ausgangsstoffe:

80%iger vergällter Alkohol,
90%iger vergällter Alkohol.
250 g Quillajarinde (Cort. Quillajae),

Geräte: Emaillekochtopf 2000, Koliertuch, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Die geschnittene Rinde wird viermal mit je etwa 1000 ccm Wasser ausgekocht, koliert, filtriert und das Filtrat zunächst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand (etwa 25 g) wird in einem Kolben zweimal mit je 200 ccm 80%igem Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht. Das aus den Filtraten nach dem Entfärben mit Kohle beim Erkalten ausgeschiedene Rohsaponin wird so oft in siedendem Alkohol (90%ig) gelöst und durch Erkaltenlassen wieder abgeschieden, bis es völlig weiß ist. (Heißwassertrichter und eventuell Zentrifuge benutzen!)

Ausbeute: 4,5–5 g.

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver, das heftig zum Niesen reizt und süßlich, hinterher etwas kratzend schmeckt. In H_2O ist es leicht löslich (Kolloid). Die wäßrige Lösung schäumt noch bei einem Gehalt von 0,1% sehr stark. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Weingeist, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung emulgiert Fette. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit gelblicher Farbe, die allmählich rot wird.

Vorgang: Extraktion des in freiem Zustand vorhandenen Saponins mit Wasser, Trennung von Verunreinigungen durch Alkohol.

Bemerkungen: Die Saponine sind glykosidartige, im Pflanzenreich stark verbreitete Stoffe, wahrscheinlich Sterinabkömmlinge. Sie haben entweder neutralen oder sauren Charakter. Beim Erhitzen mit verd. Säuren zerfallen sie in Sapogenine und Zucker. Die Saponine sind starke Blutgifte, indem sie Hämolyse, d. h. Auflösung der roten Blutkörperchen bewirken. Pharmazeutisch bemerkenswert ist das Senega-, das Primula- Sarsaparill- und das Saponaria-Saponin.

Literatur: H. II, 658.

72. Sinalbin



$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} = 734{,}35$$

Ausgangsstoffe: 250 g weißer Senfsamen (Semen Erucae),
250 ccm Schwefelkohlenstoff,
1000 ccm Alkohol (verg.),
250 ccm absoluter Alkohol.

Geräte: Größerer Soxhletapparat, Saugflasche 250, 500 bis 1000 ccm, große und kleine Nutsche.

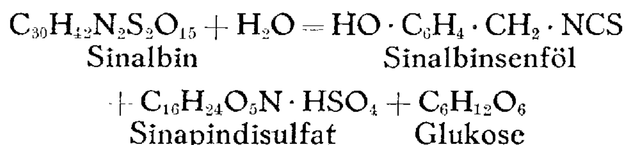
Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 250 g weißes Senfmehl werden in einem Soxhletapparat durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfettet. Aus der CS_2-Lösung können durch Abdestillieren etwa 40—50 g fettes Öl erhalten werden. Nach dem Trocknen des Senfmehles bei gewöhnlicher Temp. wird es mit absol. Alkohol im Soxhletapparat extrahiert, bis die abfließende Flüssigkeit nur noch gelb und nicht mehr rötlich gefärbt erscheint. Dann wird das Senfmehl zweimal mit ungefähr dem doppelten Gewicht vergällten Alkohols ausgekocht und scharf abgepreßt. Die Auszüge werden bis auf die Hälfte eingedampft und warm durch ein Faltenfilter filtriert. Beim Abkühlen in Eis scheiden sich voluminöse, aus feinen, gelblichweißen Nadeln bestehende Flocken aus, die nach dem Absaugen aus wenig Alkohol umkristallisiert werden. Dann werden sie in 10 ccm heißem Wasser gelöst; die Lösung wird durch Zugabe einer Messerspitze Tierkohle entfärbt und in etwa 200 ccm heißen Alkohol hineinfiltriert. Beim Abkühlen in Eis scheidet sich das Sinalbin in schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Kristallen aus.

Rohausbeute: 3—5 g.

Eigenschaften: Kleine glänzende, schwach gelbliche Nadeln. Leicht löslich in H_2O. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht (1 : 3,3) in heißem 85%igen Alkohol. F. (lufttrocken) 83°—84°. Wird durch Spuren von Alkali gelb und durch HNO_3 vorübergehend rot.

Bemerkungen: Sinalbin ist das Glykosid des weißen Senfsamens, wie das Sinigrin das des schwarzen Senfs ist. Der Samen enthält gleichzeitig das Enzym Myrosin, durch das das Sinalbin bei Gegenwart von H_2O folgende Spaltung erleidet:



$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Sinalbinsenföl}}{HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NCS}$$

$$+ \underset{\text{Sinapindisulfat}}{C_{16}H_{24}O_5N \cdot HSO_4} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}$$

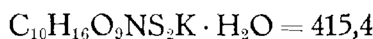
Das Sinalbinsenföl ist p-Oxybenzylsenföl und nicht wie das aus dem schwarzen Senf entstehende Allylsenföl flüchtig; daher zeigt

der weiße Senfsamen mit H_2O keinen Senfölgeruch, wohl aber einen scharfen Geschmack (Verarbeitung zu Mostrich!).

Literatur: Arch. d. Pharm. 1897, **235**, 84.

73. Sinigrin

Myronsaures Kalium



$C_{10}H_{16}O_9NS_2K \cdot H_2O = 415,4$

Ausgangsstoffe: 250 g schwarzes Senfmehl (Semen sinapis),
750 ccm Azeton,
250—500 ccm Alkohol (85—90%ig, vergällt),
Kalziumkarbonat,
etwas Bierhefe.

Geräte: Steh- oder Rundkolben 2000, Vakuumeindampfvorrichtung, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 3—4 Tage (½).

Ausführung: Das Senfmehl wird in einem Kolben am Rückfluß auf dem Wasserbad zweimal mit einem Gemisch aus 250 ccm Wasser und 750 ccm Azeton ausgezogen, nach dem Erkalten filtriert, das Azeton zum größten Teil abdestilliert (nach der Einstellung auf den richtigen Gehalt zur zweiten Extraktion zu benutzen) und sobald sich das gelöste Öl ausgeschieden hat, durch ein nasses Filter davon abfiltriert. Zu der wäßrigen Flüssigkeit setzt man einige Gramm Bierhefe und läßt zur Vergärung der Zuckerstoffe 2—3 Tage warm stehen. Dann wird die Flüssigkeit zur Neutralisation mit Kalziumkarbonat auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert und das Filtrat zur Sirupkonsistenz im Vakuum eingedampft. Dieser Rückstand wird nun einige Stunden am Rückfluß mit 250 ccm 85—90%igen Alkohols ausgekocht, filtriert und das Filtrat eingeengt. Diese Extraktion wird, falls keine genügende Menge des Glykosids auskristallisiert, noch mehrere Male wiederholt. Das so erhaltene Glykosid ist fast völlig rein. Erfolgt die Kristallisation nicht gut, so destilliert man den Alkohol ab und läßt den sirupösen Rückstand einige Zeit stehen.

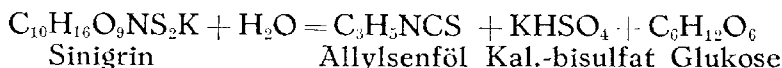
Ausbeute: 2,5—3 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 126°—127°, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, $[\alpha]_D^{20}$ = in 82—83%igem Alkohol —17,42°.

Vorgang: Extraktion des im Senfsamen frei vorhandenen Glykosids.

Bemerkungen: Sinigrin, das Glykosid des schwarzen Senfs (Brassica nigra), kommt auch noch in anderen Cruciferen vor. Die

Samen enthalten gleichzeitig das Enzym Myrosin, durch das das Sinigrin bei Gegenwart von Wasser im Sinne folgender Gleichung gespalten wird:



$$C_{10}H_{16}O_9NS_2K + H_2O = C_3H_5NCS + KHSO_4 + C_6H_{12}O_6$$

Sinigrin — Allylsenföl — Kal.-bisulfat — Glukose

Vgl. Vorgang beim Sinalbin (Präp. 72).

Literatur: Herissey u. Boivin, Journ. Pharm. Chim. 8, **6** (1927), 337.

5. Gerbstoffe

74. Catechin

Katechin

Ausgangsstoffe: 50 g Gambir-Katechu,
500 ccm Äther,
50 g Sand.

Geräte: Größerer Soxhletapparat, kleiner Heißwassertrichter, Saugflasche 100, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage.

Ausführung: 50 g Katechu werden mit 50 g gereinigtem Sand zerrieben, innig gemischt und im Soxhletapparat mit über Chlorkalzium getrocknetem Äther extrahiert. Der Äther im Kolben wird alle 4 Std. durch neuen ersetzt. Die Extraktion wird fortgesetzt, bis alles Katechin aufgenommen ist (etwa 12—15 Std.).

Von den gereinigten grünbraunen Auszügen wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mit etwa 60 ccm kochendem Wasser erschöpft und heiß durch einen kleinen Heißwassertrichter filtriert, worauf beim Erkalten das Filtrat meistens zu einem Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle werden abgesaugt, abermals in 60 ccm heißem Wasser gelöst und diese Operation, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, so lange wiederholt, bis reines Katechin in weißen Kristallnadeln erhalten wird.

Ausbeute: Etwa 5—8 g, je nach der Qualität des Katechu.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, F. 217° (lufttrocken), wasserhaltig unter 100°. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine grüne, mit Natriumkarbonatlösung allmählich eine rote Färbung.

Vorgang: Um ein Zusammenkleben zu verhindern und die Oberfläche zu vergrößern, wird zur Extraktion mit Sand vermischt. Aus dem ersten Grunde muß auch wasserfreier Äther zur Extraktion genommen werden.

Beim Lösen des Rohkatechins in Wasser bleibt ein schmutziggrüner Rückstand, der vornehmlich aus Querzetin besteht.

Bemerkungen: Katechin ist ein Sammelname. Es sind mindestens 3 isomere Katechine bekannt. Sie sind Phloroguzin-Abkömmlinge, die leicht in Gerbstoffe übergehen und ohne Zweifel vielen natürlichen Gerbstoffen zugrunde liegen. Im chemischen Aufbau besteht eine nahe Verwandtschaft zu den Flavonfarbstoffen und den Anthocyanen, so z. B. zum Querzetin. Außer im Katechu kommt Katechin auch im Mahagoniholz in freiem Zustand vor.

Literatur: W. 87.

75. Acidum tannicum

Gallus-Gerbsäure, Tannin

Ausgangsstoffe: 100 g Galläpfel,
etwa 1 l Äther,
etwa 200 ccm Alkohol (vergällt).

Geräte: Kleiner Perkolator, Scheidetrichter 1000.

Dauer: 4 Tage (1/2).

Ausführung: 100 g Gallae werden grob gepulvert und mit einer Mischung von 4 T. Äther und 1 T. Alkohol so lange perkoliert, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Eisenchloridlösung nur noch schwach blau gefärbt wird. Das Perkolat wird im Scheidetrichter mit 1/3 Vol. Wasser längere Zeit geschüttelt, wobei sich drei Schichten bilden. Die zwei unteren läßt man ablaufen, die oberste, ätherische Schicht wird abermals mit 1/3 Vol. Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht nach dem Absetzen abgelassen und mit dem ersten Ablauf vereinigt. Diese Flüssigkeiten dünstet man bei mäßiger Temp. (am besten im Vakuum) bis auf 200 ccm ein, filtriert und dampft weiter, wie oben, zur Trockne ein. Zur Reinigung wird das Rohtannin in der achtfachen Menge Wasser gelöst, drei Tage unter öfterem Umschütteln mit Tierkohle stehengelassen, filtriert, das Filtrat mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung wieder bei mäßiger Wärme zur Trockne eingedampft.

Ausbeute: Aus kleinasiatischen Gallen bis 50 g.

Eigenschaften: Farbloses bis gelbliches Pulver, das sich in 1—2 Teilen H_2O klar lösen soll.

Prüfung: Nach dem DAB. 6, S. 32.

Vorgang: Das Tannin, das in reinem Äther fast unlöslich ist, wird von alkohol- und wasserhaltigem Äther verhältnismäßig leicht gelöst. Beim Ausschütteln des Äther-Alkohol-Extraktes mit Wasser geht das Tannin in dieses über, während die ätherische Schicht Fett, Harze, Farbstoffe usw. enthält.

Bemerkungen: Tannin ist kein einheitlicher chemischer Körper. Es ist ein sehr verbreiteter Gerbstoff, der bisweilen bis zu 70% in den Pflanzen vorkommt. Der Hauptbestandteil des Tannins dürfte nach E. Fischer ein Glykosid, die Penta-(m-digalloyl)glukose $[(HO)_3 \cdot C_6H_2 \cdot COO \cdot (HO)_2 \cdot C_6H_2 \cdot CO]_5 \cdot C_6H_7O_6$ sein, das bei der Hydrolyse Gallussäure gibt.

Literatur: W. 88.

76. Tanninum albuminatum

[Tannalbin (E. W.)][1]

Ausgangsstoffe: Frisches Hühnereiweiß (von 2 Eiern) oder 30 g getrocknetes Eiweiß (Albumen ovi sicc), 10 bzw. 35 g Gerbsäure (Tannin).

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung:

1. Aus frischem Eiweiß: Das Weiße von zwei Hühnereiern (etwa 60—70 g entsprechend etwa 8—9 g Trockeneiweiß) wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und möglichst blank durch Watte filtriert. In diese Lösung gießt man eine wässerige Lösung von Tannin, und zwar löst man für 65 g Eiweiß 10 g Tannin in 20 ccm Wasser. Das Gemisch wird dann 1/2 Std. im Wasserbad auf etwa 60° erwärmt, wobei sich der Niederschlag zusammenballt. Er wird dekantiert, an der Saugpumpe abfiltriert und auf der Nutsche, zunächst ohne zu saugen, 1/2 Std. lang mit Wasser gewaschen, dann abgesaugt und das Produkt zunächst bei 35°, dann bei 60° getrocknet und fein pulverisiert. Das Pulver wird nun 1 1/2 Std. im Trockenschrank auf 120° erhitzt und dann durch ein feines Sieb geschlagen.

Ausbeute: 15—18 g.

2. Aus Albumen ovi siccum: 30 g Trockeneiweiß werden in 300 ccm Wasser gelöst, durch Watte filtriert und diese Lösung wie oben mit einer Lösung von 35 g Tannin in 60 ccm Wasser gefällt. Weiterverarbeitung wie oben.

Ausbeute: 50—60 g.

Eigenschaften: Bräunliches, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver mit etwa 50% Gerbsäuregehalt.

Prüfung: DAB. 6, S. 678.

---

[1] Eine Zuschrift veranlaßt mich darauf hinzuweisen, daß der hier eingeklammerte geschützte Name in dieser Vorschriftensammlung, ebenso wie im D.A.B. 6 nur für die Prüfung des Präparates Bedeutung hat. Selbstredend dürfen die selbsthergestellten Präparate nicht unter dem geschützten Namen dispensiert werden.

Vorgang: Eiweißstoffe geben mit Gerbstoffen Verbindungen, die durch Erhitzen auf 120° vollständig wasserunlöslich werden.

Literatur: Schw. 274; H. I, 237—238; Kommentar DAB. 6, II, 566.

Anschlußpräparate: Diazetyltannin 77, Methylenditannin 78.

77. Diazetyltannin (und Triazetyltannin)

[Tannigen (E. W.)][1]

Ausgangsstoffe: 30 g wasserlösliches Tannin,
36 g Essigsäureanhydrid.

Geräte: Saugflasche 500, kleine Nutsche, Porzellanmörser und Pistill.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einem Becherglas wird die Gerbsäure mit dem Azetanhydrid gut verrührt, 1 Std. stehengelassen, dann auf dem Wasserbad langsam auf 90° erhitzt und diese Temperatur 1/2 Std. innegehalten. Nach dem Abkühlen auf 30° verdünnt man mit 20 ccm Eisessig und gießt in dünnem Strahl unter gutem Rühren in 600 ccm kaltes Wasser. Hierbei scheidet sich das Azetylprodukt als krümelige Masse aus, die abgesaugt, im Mörser wiederholt mit wenig kaltem Wasser angerührt und wieder abgesaugt wird, bis daß das Waschwasser vollständig lackmusneutral ist. Getrocknet wird auf Ton bei gewöhnlicher Temp., bis jeder Geruch nach Essigsäure vollständig verschwunden ist. Das ist für die Haltbarkeit außerordentlich wichtig. Hinterher sieben.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Grauweißes oder gelblichweißes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, wenig löslich in H_2O, leichter in Weingeist, leicht in NaOH und Na_2CO_3-Lösung.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 678.

Vorgang: Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppen des Tannins mit Essigsäureresten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Bemerkungen: Siehe unter Tannin Präp. 75.

Literatur: Schw. 198.

78. Methylenditannin

[Tannoform (E. W.)][1]

Ausgangsstoffe: 30 g Formaldehydlösung (40 %ig),
42 g alkohollösliches Tannin,
30 g konz. Salzsäure (38 %ig).

---

[1] Siehe Fußnote auf S. 97.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Man versetzt 30 g Formaldehydlösung (40%ig) mit 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure und trägt im Verlauf von 4—5 Std. unter gutem Umrühren 42 g Tannin ein. Die Temp. soll durch Kühlen zwischen 10° und höchstens 15° gehalten werden. Nach dem Eintragen läßt man die Mischung über Nacht stehen und fällt am nächsten Tage das Tannoform durch Zusatz von 30 g konz. Salzsäure als sandige gelbe Masse aus. Nach einstündigem Stehen erwärmt man langsam auf höchstens 45°, wodurch die Farbe des Niederschlags allmählich (innerhalb von 2 Std.) in hellzinnoberrot übergeht. Ist das erreicht, so verdünnt man mit kaltem Wasser, dekantiert mehrmals damit, saugt ab, wäscht weiter und trocknet bei niedriger Temp. Das getrocknete Pulver wird gesiebt.

Ausbeute: Etwa 45 g.

Eigenschaften: Leichtes, schwach rötlichbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in H_2O, löslich in absolutem Alkohol. F. etwa 230° unter Zersetzung.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 679.

Vorgang: Es werden 2 Mol. Tannin durch eine Methylenbrücke, aus dem Formaldehyd CH_2O herrührend, verknüpft. Hierbei wirkt eine geringe Menge H_2SO_4 katalytisch.

Bemerkungen: Siehe unter Tannin Präp. 75.

Literatur: Schw. 221.

6. Alkaloide

79. Atropinum

Atropin,

inaktives razemisches Hyoszyamin



$C_{17}H_{23}NO_3 = 289,19$

Ausgangsstoffe: 1 kg Belladonnablätter (Folia Belladonnae),
10 g Weinsäure,
1 l Alkohol (vergällt),
1 l Äther,
8 g Kaliumhydroxyd,
Natriumbikarbonat (Chloroform).

Geräte: Großer Emaillekochtopf, Fraktionierkolben 500, 1000, Scheidetrichter 500, Koliertuch, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Die grob gepulverten oder fein zerschnittenen Blätter werden mehrmals mit Wasser, dem man insgesamt 10 g Weinsäure zusetzt, ausgekocht. Die Kolatur wird filtriert und auf etwa 200 g eingedampft. Dieser Extrakt wird wiederholt mit zusammen etwa 1 l starkem Alkohol bei 50° behandelt und der stark braun gefärbte alkoholische Auszug durch Abdestillieren des Alkohols zur Sirupdicke gebracht. Alsdann werden durch Ausschütteln mit Äther färbende Stoffe entfernt. Der abdestillierte Äther wird zum wiederholten Ausschütteln des nunmehr mit einer Lösung von 8 g Ätzkali in 4 g Wasser alkalisierten Extraktes benutzt. Langes Stehenlassen der alkalisierten Lösung ist zu vermeiden! Am besten wird in einem Perforator einige Stunden (kalt!) kontinuierlich extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers einen halbfesten, braungelben, durchscheinenden Extrakt, der in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst und filtriert wird. Nach Zersetzung des entstandenen Sulfates mit Natriumbikarbonat nimmt Äther oder Chloroform, wie vorher beschrieben das Atropin auf und hinterläßt es beim Verdunsten in Kristallen. Nötigenfalls kann es in folgender Weise aus verd. Alkohol umkristallisiert werden: Man löst es in reinem Alkohol, versetzt bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser, fügt zur Wiederauflösung noch eine kleine Menge Alkohol hinzu und läßt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temp. freiwillig verdunsten. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis die Base in glänzenden spießigen Kristallen vom F. 115°—116° erhalten wird.

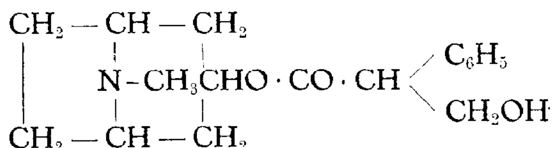
Ausbeute: Etwa 2—3 g.

Eigenschaften: Prismen vom F. 115°—116°. Optisch inaktiv. Löslich in 300 T. kaltem H_2O. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther, leicht löslich in Chloroform und Toluol.

Vorgang: Durch das weinsaure Wasser wird das Atropin und Hyoszyamin ausgezogen. Durch Äther werden Harze und Farbstoffe entfernt und nach dem Freimachen der Alkaloide mit KOH diese ausgeäthert.

Bemerkungen: Die Belladonnablätter und auch die Wurzel enthalten etwa 0,3—0,6% Alkaloide, und zwar hauptsächlich Hyoszyamin neben wenig Atropin, gebunden an Äpfelsäure, daneben Cholin, Asparagin und verschiedene Salze. Da das l-Hyoszyamin sich vor allem bei Gegenwart von Alkali, aber auch schon in alkoholischer Lösung leicht zum i-Hyoszyamin (= Atropin) razemisiert, erhält man auch aus Fol. Belladonnae in der Hauptsache Atropin. Das Atropin bewirkt ebenso wie die übrigen Solanaceenalkaloide

Mydriasis (Pupillenerweiterung). Chemisch ist es der Tropasäure-Tropinester von der Formel:



Literatur: V. 1937, II, 859.

80. Berberinum sulfuricum

Berberinsulfat



$C_{20}H_{19}O_5N \cdot H_2SO_4 = 451{,}18$

Ausgangsstoffe:

500 g Berberitzenwurzel (Cort. rad. Berberidis plv.) (oder
500 g Hydrastiswurzel [Rhizoma Hydrastis plv.]),
250—500 ccm 95%iger Alkohol (vergällt),
50%iger Alkohol,
3 l 1%ige Essigsäure.

Geräte: Unverletzter Emailletopf 5 l, Koliertuch, Presse, Vakuumeindampfvorrichtung, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

Dauer: 3 Tage (½).

Ausführung: Die Droge wird zuerst mit 3 l 1%iger Essigsäure, dann noch zweimal mit je 1 l Wasser ausgekocht. Die Masse wird jedesmal heiß koliert und scharf ausgepreßt, die vereinigten filtrierten Auszüge bei niedriger Temp. (am besten im Vakuum) bis auf etwa 100 g eingedampft und mit 200 ccm 20%iger Schwefelsäure gemischt. Bald scheidet sich Berberinsulfat als gelbes Pulver ab. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank wird dekantiert, der Niederschlag abgenutscht und mit wenig 5%iger Schwefelsäure, dann mit Wasser nachgewaschen. (Falls man von Rhiz. Hydrastis ausgegangen ist, werden die Filtrate, wie bei Präp. 86 angegeben, auf Hydrastin verarbeitet. Nur dann lohnt sich diese Darstellung.) Das orangerote Pulver wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, ein gleiches Vol. 95%iger Alkohol zugesetzt und auf je 100 ccm Flüssigkeit 2 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Berberinsulfat in Nadeln aus. Diese werden abgesaugt, mit 25 ccm Wasser gewaschen und nochmals aus siedendem 50%igem Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 6 g aus Cort. Berberidis und 9—14 g aus Rhiz. Hydrastis.

Eigenschaften: Orangegelbe Nädelchen, die ohne Rückstand verbrennen. Die freie Base schmilzt bei etwa 140°, ist in kaltem H_2O und Chloroform nur wenig, gar nicht in Äther löslich, läßt sich jedoch aus alkalischen Lösungen mit Äther ausschütteln. In heißem H_2O und Alkohol ist nie leicht löslich.

Reaktionen: Neben der gelben Farbe dient die blutrote Färbung, die die Lösungen der Berberinsalze durch Chlorwasser erfahren, zur Erkennung. Berberin ist optisch aktiv.

Vorgang: Das mit angesäuertem Wasser extrahierte Alkaloid Berberin wird durch überschüssige Schwefelsäure als schwerlösliches schwefelsaures Berberin ausgefällt. Das reine Alkaloid ist kristallinisch nicht herstellbar, da es leicht in Berberinal übergeht.

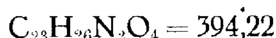
Bemerkungen: Berberin findet sich in Pflanzen verschiedener Familien, so in Ranunculaceen und Berberidaceen. Chemisch leitet es sich vom Isochinolin ab und ist nahe verwandt mit dem Corydalin, Hydrastin, Narkotin und Papaverin. Das Berberin ist eine sehr starke Base, die selbst durch NaOH nicht aus ihren Salzlösungen gefällt wird und auch mit sehr schwachen Säuren Salze bildet.

Literatur: W. 112.

Anschlußpräparat: Hydrastin 86.

81. Brucinum

Bruzin



$C_{23}H_{26}N_2O_4 = 394,22$

Ausgangsstoffe:

Die beim Präp. 88 (Strychnin) erhaltene alkoholische Lösung des Bruzins,
etwa 50—60 ccm Azeton,
etwa 100—150 ccm 40%igen Alkohol.

Geräte: Saugflasche 100—250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Die alkoholische Lösung wird bei niedriger Temp. zur Trockne eingedampft und mit der fünffachen Menge Azeton 2 Std. lang geschüttelt. Dann wird filtriert, abermals zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus heißem 40%igen Alkohol, eventuell unter Zusatz von wenig Tierkohle, umkristallisiert, bis reines Bruzin vorliegt.

Ausbeute: 7—10 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die wasserfrei bei 178°, wasserhaltig (2 Mol. H_2O) bei etwas über 100° schmelzen. Löslich

in etwa 300 T. kaltem H_2O, in 2 T. Alkohol und 7 T. Chloroform. Linksdrehend. Übergießt man einige Körnchen Bruzin mit konz. Schwefelsäure, so darf es sich nicht färben, auf Zusatz von etwas Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit rot. Nachdem die Farbe in gelb übergegangen ist, darf ein zugesetztes Körnchen $KMnO_4$ keine violetten Streifen hervorrufen (Strychnin).

Vorgang: Azeton löst Bruzin leicht, sehr schwer jedoch Strychnin, das zurückbleibt.

Bemerkungen: Während der Strychningehalt der Brechnuß etwa 1,5% beträgt, ist der Bruzingehalt etwas größer. Bruzin ist ebenso wie das Strychnin eine einsäurige tertiäre Base. Physiologisch verhält es sich ähnlich wie das Strychnin, doch ist seine krampferregende Wirkung erheblich schwächer, während die kurareähnliche, lähmende Wirkung mehr hervortritt. Die chemische Konstitution ist nur unvollkommen aufgeklärt (siehe Strychnin, Präp. 88).

Literatur: W. 110.

82. Chininum


$C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324{,}2$

83. Chininum sulfuricum


$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 8\,H_2O = 890{,}6$

84. Cinchonin


$C_{19}H_{22}N_2O = 294{,}19$

Ausgangsstoffe: 1 kg gepulverte Chinarinde,
4 l 1%ige Schwefelsäure,
etwa 500 ccm 96%iger Alkohol,
Kalkmilch.

Geräte: Porzellanschale 3000—4000 oder unverletzter Emailletopf, Koliertuch, Filtrierstutzen 10000, kleiner Heißwassertrichter, zwei Saugflaschen 250 und 1000—2000, große und mittlere Nutsche.

Dauer: 5—6 Tage (1).

Ausführung: 1 kg Chinarinde wird fünfmal je 15 Min. lang ausgekocht, und zwar einmal mit 3 l, dann viermal mit je 1500 ccm 1%iger Schwefelsäure, jedesmal ausgepreßt und die vereinigten Auszüge mit Kalkmilch im Überschuß versetzt, d. h. bis zur starken alkalischen Reaktion. Dann stellt man einige Tage beiseite, gießt

von dem schmutzig-rosafarbigen Niederschlag ab (Verarbeitung der wäßrigen Flüssigkeit auf Chinasäure siehe unten!), wäscht letzteren durch Dekantieren einige Male mit wenig Wasser, saugt ab und trocknet langsam. Der trockene Niederschlag wird dreimal mit je 500 ccm siedendem 96%igen Alkohol ausgezogen, die heiß filtrierten Abzüge bis auf 100 ccm eingedampft, wobei beim Abkühlen das Cinchonin zum größten Teil auskristallisiert. Man filtriert ab, wäscht mit kleinen Mengen Alkohol nach, setzt zum Filtrat 100 ccm Wasser zu, neutralisiert genau mit verdünnter Schwefelsäure, engt auf ein kleines Vol. ein, läßt erkalten, saugt am nächsten Tage die sich abscheidenden Kristalle von Chininsulfat ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Das Salz wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus der 30fachen Menge kochenden Wassers (Filtrieren durch Heißwassertrichter!) gereinigt oder durch verd. Schwefelsäure in das Bisulfat übergeführt. Das freie Alkaloid wird gewonnen, indem man das Sulfat mittels verd. Schwefelsäure in Lösung bringt, diese Lösung unter Rühren in überschüssige Ammoniakflüssigkeit gießt, einige Zeit stehenläßt, den Niederschlag absaugt, bei niedriger Temp. auswäscht und trocknet. Das so erhaltene Chinin ist ein Hydrat. Es wird aus Benzol umkristallisiert.

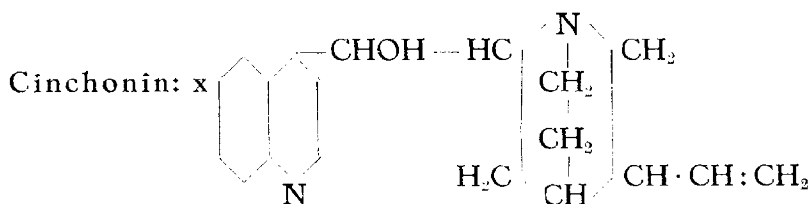
Ausbeute: 10—12 g Chinin und etwa ebensoviel Cinchonin.

Eigenschaften und Prüfung: Chinin: Farblose Kristalle, die sich auf Zusatz von konz Schwefelsäure kaum färben sollen. Werden 0,2 g Chininsulfat mit 5 ccm einer Mischung aus 30 Vol-Petroläther (Kp = 70°—80°) und 70 Vol. Chloroform geschüttelt und gleich darauf filtriert, so darf das klare Filtrat auf Zusatz von 3 Tr. des obigen Petroläthers nicht getrübt werden (andere China-Alkaloide!). Weitere Prüfung siehe DAB. 6, S. 149. F. = 177° (H_2O frei). Das Cinchonin bildet ebenfalls farblose Nadeln von F. = 255°.

Vorgang: Das Chinin kommt in der Chinarinde zu etwa 2 bis 4% vor und wird ihr als leicht lösliches Chininbisulfat entzogen. Die vom Kalk im Auszug niedergeschlagene Masse enthält außer freiem Chinin und den Nebenalkaloiden die Ca-Salze der Schwefelsäure, etwas Chinasäure und Chinagerbsäure. Die Reinigung beruht darauf, daß das Cinchonin, das ebenfalls zu etwa 2—3% in der Rinde vorkommt, in Alkohol viel schwerer löslich ist als das Chinin, und daß das Sulfat des Chinins in H_2O weit schwerer löslich ist als das der Nebenalkaloide. Die oben von der Kalkfällung abgegossene wäßrige Flüssigkeit kann zweckmäßig auf Chinasäure (siehe Präp. 44) verarbeitet werden.

Bemerkungen: Neben 2—4% Chinin kommen in der Chinarinde noch etwa 20 andere Alkaloide vor, von denen das Cinchonin (2—3%), Chinidin und Cinchonidin die wichtigsten sind. Gesamtgehalt an Alkaloiden kann auf über 10% steigen. Mindestgehalt

nach dem DAB. 6 6,5%. Den 4 genannten Alkaloiden liegt ein Chinolin- und ein Piperidinkern zugrunde.



Chinin besitzt an der mit x bezeichneten Stelle noch eine — OCH_3-Gruppe.

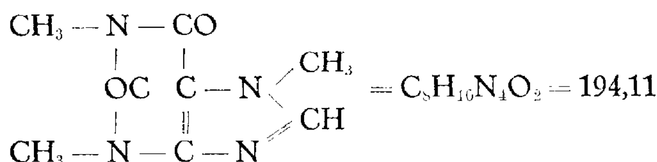
Das Chinidin ist dem Chinin und das Cinchonidin dem Cinchonin stereoisomer.

Das Chinin ist unser bestes Malariamittel.

Literatur: W. 108.

85. Coffeinum

Koffein



Ausgangsstoffe: 500 g billiger Teestaub,
Bleiessig,
Benzol.

Geräte: Filtrierstutzen 3000, Koliertuch, 2 Saugflaschen 100 und 1000, große Nutsche und kleine Nutsche, H_2S-Apparat.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Der Teestaub wird viermal, im ganzen mit etwa 2,5 l Wasser ausgekocht. Die vereinigten kolierten Auszüge werden solange mit Bleiessig versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, dann noch ein Überschuß von 5—10 ccm zugegeben, nach einiger Zeit abgesaugt und in das Filtrat bis zur Sättigung H_2S geleitet. Man dekantiert von PbS, saugt schließlich ab und dampft das Filtrat auf etwa 60 ccm ein, worauf sich beim Abkühlen das Rohkoffein in schönen langen Kristallen oder Kristallbüscheln ausscheidet. Es wird aus der 5fachen Menge kochenden Wassers, unter Zusatz von etwas Tierkohle, so oft umkristallisiert, bis es farblos ist und dann noch einmal aus einer eben genügenden Menge siedenden Benzols.

Ausbeute: 4—10 g, je nach Qualität des Staubes.

Eigenschaften: Weiße Nadeln, F. 234°—235°, die sich weder mit konz. H_2SO_4 noch HNO_3 färben dürfen. Koffein ist in heißem H_2O leicht, in kaltem schwer löslich.

Prüfungen: Siehe DAB. 6, S. 163.

Vorgang: Das Koffein findet sich in den Teeblättern wahrscheinlich als Gerbsäuresalz vor. Obige Isolierungsmethode bezweckt die Beseitigung der freien und gebundenen Gerbsäure. Das überschüssige Blei wird als PbS wieder ausgefällt. Das Umkristallisieren aus Benzol bezweckt, das darin leichter lösliche Theobromin abzutrennen.

Bemerkungen: Koffein gehört zu den wenigen Alkaloiden, die in sehr verschiedenen Pflanzenfamilien vorkommen. Es wurde u. a. nachgewiesen in Kolanüssen, in Kaffeesamen (bis 2%), in Guarana (bis 5%) und in Teeblättern (bis 4%).

Literatur: W. 106.

86. Hydrastinum

Hydrastin



$C_{21}H_{21}O_6N = 383{,}17$

Ausgangsstoffe:

500 g Hydrastiswurzel von der Berberindarstellung (Präp. 80),
Äther,
95%iger Alkohol.

Geräte: Siehe Präp. 80.

Dauer: 3 Tage (1/4).

Ausführung: Wie bei Präp. 80 angegeben, kann das Filtrat von der Berberinausscheidung auf Hydrastin verarbeitet werden. Dieses Filtrat wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, das gefällte Roh-Hydrastin nach 4 Std. abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und in der eben hinreichenden Menge heißen 95%igen Alkohols gelöst. Nach dem Abkühlen auf 30° wird $^1/_{10}$ des Vol. Äther zugefügt und zur Kristallisation beiseitegestellt.

Ausbeute: 5—8 g.

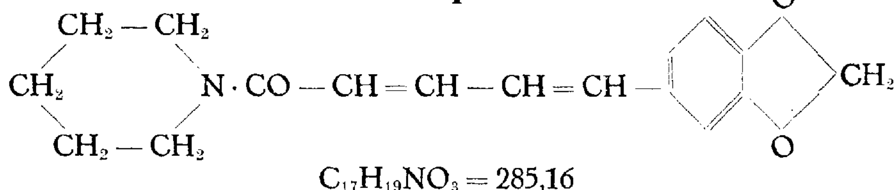
Eigenschaften: Weiße Kristalle, F. 135°.

Vorgang: Das Hydrastin ist als leicht lösliches Sulfat in obigem Filtrat enthalten und wird durch Alkalien (z. B. NH_3) daraus als Base gefällt.

Bemerkungen: Siehe unter Berberin. Präp. 80.

Literatur: W. 113.

87. Piperin



$C_{17}H_{19}NO_3 = 285,16$

Ausgangsstoffe: 100 g grobgepulverte weiße Pfefferkörner,
100 g Kalziumoxyd (e marmore),
etwa 250 ccm getrockneter Äther,
etwa 125 ccm 70%iger Alkohol,
etwa 100 ccm 50%iger Alkohol.

Geräte: Porzellanschale 1000, großer Soxhletapparat, Saugflasche 100, kleine Nutsche oder besser Heißwassertrichter.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 100 g Kalziumoxyd werden mit 300 ccm Wasser gelöscht und der dünne Brei mit 100 g Pfefferpulver vermischt. Sollte die Masse nicht breiig sein, so wird noch mehr Wasser zugesetzt und dann unter stetem Rühren auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, pulverisiert, nochmals gut getrocknet und mit vorher über Chlorkalzium getrocknetem Äther im Soxhletapparat extrahiert. Der Auszug der ersten 3 Std. wird gesondert verarbeitet, da dieser besonders reich an Piperin ist, während sich in den späteren Extrakten die Verunreinigungen anhäufen. Zu dem Zwecke wird der Äther abdestilliert, der Rückstand einige Minuten mit 50 ccm 70%igen Alkohols gekocht und durch einen Heißwassertrichter filtriert oder schnell durch eine kleine Nutsche gesaugt. Beim Abkühlen des Filtrates scheiden sich hellgelbe Kristalle aus, die abgesaugt und mit 5 ccm 70%igen Alkohols nachgewaschen werden.

Inzwischen wird das Kalkpfeffergemisch weiter mit Äther ausgezogen, bis dieser nichts mehr aufnimmt, und dieser Auszug wie oben behandelt. Zum Umkristallisieren wird zunächst die Mutterlauge vom vorher gewonnenen Piperin benutzt, wobei das Volumen durch Zusatz von 70%igen Alkohol auf wenigstens 50 ccm gebracht wird. Ist auch diese Fraktion fast rein, so wird sie zusammen mit der ersten, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, aus etwa 50%igen Alkohol umkristallisiert, bis die Kristalle fast farblos sind; die letzten Anteile des anhaftenden gelben Farbstoffes sind nur schwierig zu entfernen.

Ausbeute: 5—6 g. I. Kristallisation.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 129°. In völlig reinem Zustand sind sie geschmacklos.

Vorgang: Das Alkaloid Piperin kommt, an Säuren gebunden, in Pfeffer vor. Durch Zusatz von Kalk wird das Alkaloid freigemacht und dann mit Äther extrahiert. Als Verunreinigungen finden sich im Extrakt vor allem harzartige Substanzen und ein ätherisches Öl. Diese werden durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol entfernt.

Bemerkungen: Piperin wurde in mehreren Piperaceen aufgefunden. Piperin wird durch Kochen mit alkohol. KOH in Piperidin und Piperinsäure, deren amidartige Verbindung es ist, gespalten. Die Kette reißt also zwischen dem N und der CO-Gruppe auf. Siehe obige Formel.

Literatur: W. 107.

88. Strychninum

Strychnin



$C_{21}H_{22}O_2N_2 = 334,2$

Ausgangsstoffe: 1 kg Brechnußpulver,
etwa 110 g krist. Soda,
etwa 5 g Zitronensäure,
etwa 300 ccm 50%iger Alkohol,
etwa 200 ccm 90%iger Alkohol, } vergällt,
etwa 200 ccm 70%iger Alkohol,
2 l 2%ige Schwefelsäure.

Geräte: Porzellanschale 3000, Koliertuch, Filtrierstutzen 5000, 2 Saugflaschen 250 und 1000, mittlere und kleine Nutsche.

Dauer: 4 Tage.

Ausführung: 1 kg Semen Strychni plv. gr. wird 2—3 Std. mit 2 l 2%iger Schwefelsäure langsam gekocht, bis das Samenmehl vollständig weich ist. Dann wird heiß koliert, ausgedrückt, der Rückstand nochmals mit 2 l Wasser ausgekocht und wieder koliert. Nach der Abkühlung neutralisiert man die vereinigten braunen Auszüge mit Natriumkarbonat, säuert wieder mit Zitronensäure an und dampft bei niedriger Temp., am besten im Vakuum, auf 1 l ein. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat mit Natronlauge stark alkalisch gemacht (Prüfen mit Curcumapapier!) und 3 Tage kalt gestellt (möglichst Eisschrank). Die abgeschiedenen Alkaloide werden abgesaugt und auf der Nutsche mit kleinen Portionen Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird die Masse mit der fünffachen Menge kalten 50%igen Alkohols 1 Std. unter zeitweiligem Umschütteln stehengelassen, dann filtriert und noch dreimal in derselben Weise mit dem gleichen Gewicht desselben Al-

kohols ausgezogen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden, wie bei Präparat 80 beschrieben, auf Bruzin verarbeitet.

Der ungelöste Rückstand wird mit der 15fachen Menge 90%igen Alkohols ausgekocht, heiß filtriert und die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, aus heißem 70%igen Alkohol umkristallisiert, bis das Strychnin rein ist.

Ausbeute: 9—14 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, F. 268°. Fast unlöslich in H_2O, sehr wenig in absol. Alkohol und Äther, leichter in 90%igem Alkohol und in 6 T. Chloroform. Mit konz. H_2SO_4, der eine Spur HNO_3 zugesetzt worden ist, darf es sich nicht rot färben (Bruzin).

Vorgang: Das Strychnin und Bruzin gehen als schwefelsaure Salze in den Extrakt über. Die neutralisierte Flüssigkeit wird vor dem Eindampfen mit Zitronensäure angesäuert, weil sich dann die Alkaloide weniger leicht zersetzen. Von Lauge werden sie dann niedergeschlagen und das leichter lösliche Bruzin in verd. Alkohol gelöst, wobei Strychnin zurückbleibt und sogleich von verunreinigenden Farbstoffen durch Umkristallisation befreit wird.

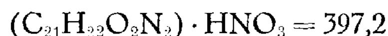
Bemerkungen: Strychnin ist außerordentlich giftig, daher größte Vorsicht! Es ist ein Krampfgift; der Starrkrampf (Tetanus) tritt ohne Bewußtseinstrübung ein und führt durch Atemlähmung zum Tode. In der Brechnuß sind etwa 1,5% Strychnin und etwas mehr Bruzin enthalten. Strychnin ist trotz seiner 2 N-Atome nur eine einsäurige Base, da das zweite N-Atom wahrscheinlich säureamidartig gebunden ist. Die chemische Konstitution ist noch ungeklärt. Vermutlich liegt sowohl dem Strychnin als auch dem Bruzin ein Chinolinkern zugrunde.

Literatur: W. 110.

Anschlußpräparat: Bruzin 81.

89. Strychninum nitricum

Strychninnitrat



$(C_{21}H_{22}O_2N_2) \cdot HNO_3 = 397,2$

Die Strychninbase (Präp. 88) wird in 100 T. Wasser suspendiert, die Mischung mit verd. Salpetersäure neutralisiert, wobei Auflösung eintritt (tüpfeln auf blaues Lackmuspapier) und bei möglichst niedriger Temp. zur Kristallisation eingedampft. Nötigenfalls wird nochmals aus 3 T. heißem Wasser umkristallisiert.

Dauer: 1 Tag (1/4).

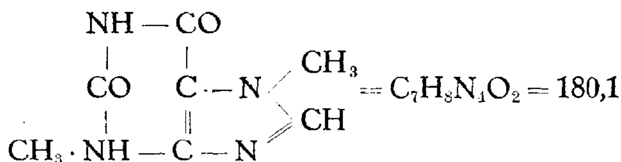
Ausbeute: Aus 1 g Alkaloid etwa 1,1 g Nitrat (theoret. 1,19).

Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 667.

Bemerkungen: Vorsicht, sehr giftig!

90. Theobrominum

Theobromin, 3,7-Dimethyl, 2,6-dioxypurin
oder 3,7-Dimethylxanthin



I. Aus Kakaoschalen.

Ausgangsstoffe: 250 g Kakaoschalen,
Bleiessig,
etwa 250 ccm Chloroform,
etwa 200 ccm verdünnter Alkohol,
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Becherglas 1000, Koliertuch, Porzellanschale 1000 bis 2000, Saugflasche 1000, 250, mittlere und kleine Nutsche, H_2S-Kipp.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Die Kakaoschalen werden mit 1/2 l Wasser zu einem Brei angerührt und in einem Becherglas im Wasserbad hängend 1 Std. lang erhitzt. Man koliert, preßt gelinde aus und wiederholt das Auskochen mit Wasser noch dreimal, so daß man schließlich eine Gesamtkolatur von etwa 2 l hat. Diese Flüssigkeit wird auf etwa 1 l eingedampft und noch heiß so lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Ausscheidung erfolgt, die schließlich schnell abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen wird. Aus dem erhitzten Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei gefällt, dieses abgesaugt, mit heißem H_2S-haltigem Wasser nachgewaschen und das Filtrat nach Zusatz von überschüssigem Magnesiumoxyd (Lackmus!) auf dem Wasserbad eingedampft. Der gepulverte, trockene Rückstand wird nun mehrmals mit Chloroform am Rückflußkühler oder im Soxhletapparat ausgezogen. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich (nebst geringen Mengen Koffein) das Theobromin aus, das aus verd. Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkristallisiert werden kann.

Ausbeute: 1,0—1,5 g.

II. Aus Kakaopulver.

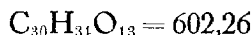
Ausgangsstoffe: 100 g entöltes Kakaopulver,
50 g gelöschter Kalk, pulverisiert,
300—500 ccm 80%iger Alkohol.

Geräte: (Soxhletapparat), Destillationskolben 250—500.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: In einfacher Weise kann man auch aus entöltem Kakaopulver das Theobromin gewinnen. Man mischt 100 g Pulver mit 50 g Kalziumhydroxyd (gelöschter Kalk) und kocht das Gemisch am Rückflußkühler oder im Soxhletapparat wiederholt mit 80%igem Alkohol aus. Beim Erkalten des fast farblosen Filtrates scheidet sich ein Teil des Theobromins als rein weißes Kristallpulver ab, der Rest wird durch Abdestillieren des Alkohols gewonnen und durch Umkristallisation wie oben gereinigt.
Ausbeute: 1,5—2 g aus 100 g Kakaopulver.
Eigenschaften: Weißes Kristallpulver oder Nadeln, Geschmack bitter, sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, ohne Zersetzung bei 290°—295°. 1 T. löst sich in 1700 T. kaltem oder 150 T. heißem H_2O, in 4300 T. kaltem oder 430 T. heißem, absolutem Alkohol, in 105 T. heißem Chloroform. In wasserhaltigem Alkohol ist es wesentlich leichter löslich.
Nachweis: Siehe DAB. 6, S. 686.
Vorgang: Die Samenschalen der Kakaobohne enthalten neben 0,7—1,2% (nach anderen Angaben 0,3%) Theobromin, geringe Mengen Koffein, ferner Gerbstoffe, Kakaorot und Zellulose. Durch heißes Wasser kann man das Theobromin den Schalen entziehen. Durch Bleiessig werden die Gerbstoffe usw. ausgefällt. Die Kakaobohnen enthalten 1—1,5% Theobromin.
Literatur: H. I, 720; Schw. 407.
Anschlußpräparat: Koffein siehe organ. Teil.

7. Bitterstoffe

91. Pikrotoxinum

Pikrotoxin


$C_{30}H_{31}O_{13} = 602,26$

Ausgangsstoffe: 200 g Kokkelskörner (Fruct. Cocculi),
850 ccm Alkohol (vergällt),
Azeton, Eis.
Geräte: Rundkolben 1000, Becherglas 1000, Vakuumabdampfvorrichtung, Saugflasche 100, kleine Nutsche, Allihnsches Röhrchen.
Dauer: 2 Tage (1/2)
Ausführung: Die grobgepulverten Kokkelskörner werden am Rückflußkühler 45 Min. lang mit 400 ccm 95%igem Alkohol gekocht,

abfiltriert und der Rückstand dreimal mit je 150 ccm heißem Alkohol nachgewaschen. Die alkoholischen Auszüge werden durch Abdestillieren des Alkohols auf 200 ccm konzentriert und in einem Becherglas (1000) mit 400 ccm heißem Wasser (75°) verrührt. Alsdann setzt man soviel Eis hinzu, daß das Vol. 1 l beträgt. Nach dem Schmelzen des Eises filtriert man durch ein angefeuchtetes Faltenfilter von ungelösten fettigen Anteilen ab, die mit 200 ccm Wasser nachgewaschen werden. Das Filtrat wird mit Tierkohle entfärbt, wieder filtriert und im Vakuum auf etwa 120 ccm eingedampft. Nach dem Stehen über Nacht werden die Pikrotoxinkristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Aus der Mutterlauge erhält man bei weiterem Einengen noch eine kleine Menge Kristalle. Das Pikrotoxin ist schwach gelb gefärbt, aber schon fast rein. Soll es noch weiter gereinigt werden, dann löst man 2 g in 6 ccm heißem Azeton, filtriert durch ein mit Watte und Tierkohle beschicktes Allihnsches Röhrchen und wäscht dieses mit 3 ccm heißem Azeton nach. Die Azetonlösung wird zum Sieden erhitzt und mit 25—27 ccm heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich reines Pikrotoxin in gut ausgebildeten Kristallen aus.

Ausbeute: 2,5—2,8 g.

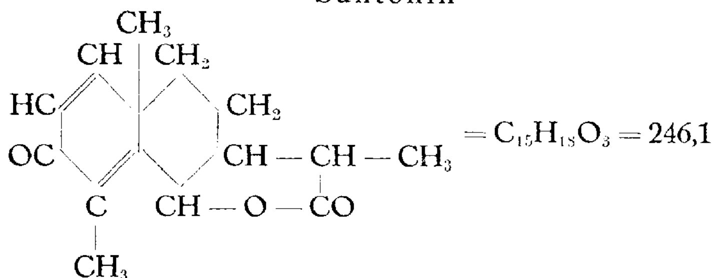
Eigenschaften: Farblose, nadelförmige Kristalle von stark bitterem Geschmack. F. 203°—204°. Linksdrehend. Löslich in 150 T. kaltem, etwa 25 T. siedendem H_2O, in 10 T. kaltem oder 3 T. siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Bereits 0,02 g wirken schon sehr giftig. Pi. erzeugt in größeren Gaben neben Betäubung heftige, durch Reizung des Krampfzentrums bedingte Krämpfe und verlangsamt den Herzschlag. Konz. H_2SO_4 löst mit orangeroter Farbe, die durch eine Spur $K_2Cr_2O_7$ in Violett, durch etwas mehr in Braun übergeht. — Mischt man Pikrotoxin mit der dreifachen Menge KNO_3, durchfeuchtet das Gemenge mit konz H_2SO_4 und setzt dann 33 %ige Natronlauge im Überschuß zu, so tritt lebhafte Rotfärbung ein (Langleysche Reaktion).

Bemerkungen: Als Pikrotoxin bezeichnet man einen Bitterstoff, dessen chemische Konstitution noch nicht geklärt ist. Er stellt eine bereits durch Kochen mit Benzol spaltbare Verbindung von Pikrotoxinin und Pikrotin dar: $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{15}H_{16}O_6 + C_{15}H_{18}O_7$. Letzteres ist ungiftig, während ersteres ebenso giftig ist wie das Pikrotoxin.

Literatur: J. am. ph. Ass. 1935, **24**; Abstracts 162; H. I, 1054.

92. Santoninum

Santonin



$= C_{15}H_{18}O_3 = 246{,}1$

Ausgangsstoffe:

300 g Zittwersamen, grob gepulvert,
60 g gebrannter Kalk,
1000 ccm 95 vol.-%iger Alkohol, } vergällt mit Methanol,
1300 ccm 60 vol.-%iger Alkohol, }
110 ccm 70 vol.-%iger Alkohol,
150 ccm Chloroform.

Geräte: Porzellanschale 1000, Rundkolben 3000—5000, Rührvorrichtung oder Vakuumtopf, Saugflasche 1000, große Nutsche, Becherglas 1000.

Dauer: Eine Woche (½).

Ausführung: 300 g grobgepulverte Wurmsamen (Flor. Cinae) werden in einer tarierten Porzellanschale mit einer Mischung von 60 g Ätzkalk und 500 g dest. Wasser verrührt und am besten mit Hilfe einer Rührvorrichtung oder im Vakuum bis auf 600 g eingedampft. Darauf wird der Rückstand in einem 3—5-l-Kolben mit einer Mischung von 1000 ccm 95%igem Alkohol und 500 g Wasser während 1 Std. am Rückfluß auf dem Wasserbad ausgekocht, filtriert und der Rückstand nochmals mit 1300 ccm 60 vol.%igen Alkohols in gleicher Weise ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden auf 600 g eingedampft bzw. abdestilliert, filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure neutralisiert.

Die milchartige Flüssigkeit wird 3—6 Tage in den Eisschrank gestellt und dann das ausgeschiedene Santonin abgesaugt. Sollte keine Ausscheidung stattgefunden haben, so wird die Flüssigkeit einmal mit 60, dann dreimal mit je 30 ccm Chloroform ausgeschüttelt und von den vereinigten Ausschüttelungen das Chloroform abdestilliert oder abgedampft. Das abgesaugte Santonin bzw. der Abdampfrückstand des Chloroformextraktes wird in 100 ccm 70%igem heißem Alkohol, dem wenig Tierkohle zugesetzt wird, gelöst, dann wird durch ein Faltenfilter filtriert, mit 10 ccm heißem

70 %igem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Santoninkristalle werden abgesaugt und durch Eindampfen des Filtrates auf 50 ccm weitere Kristalle gewonnen.

Ausbeute: 4—7 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, von bitterem Geschmack, die sich am Licht gelb färben. F. 170°. Löslich in 5000 T. H_2O, 44 T. Alkohol und 4 T. Chloroform.

Prüfung: Nach dem DAB. 6, S. 602.

Vorgang: Beim Erwärmen mit Kalkmilch bildet sich aus dem Santonin santoninsaures Kalzium, das mit verd. Alkohol ausgezogen und nach dem Eindampfen mit Salzsäure wieder zerlegt wird. Die dabei entstehende Santoninsäure geht bald wieder in Santonin über.

Bemerkungen: Das Santonin ist als ein Derivat des Naphthalins aufzufassen, und zwar als ein zum Teil hydriertes Naphthalin, das eine Ketongruppe enthält und in dem zwei orthoständige H-Atome durch eine laktonartige Gruppe substituiert werden. Das Santonin ist also ein Lakton, das innere Anhydrid der einbasischen Santoninsäure, in die es beim Erwärmen mit Alkalien übergeht und aus der es durch H_2O-Abspaltung leicht wieder gebildet wird.

Literatur: W. 123.

8. Eiweißstoffe

93. Ferrum albuminatum

Eisenalbuminat

Ausgangsstoffe: 3—4 frische Eier,
30 g Eisenoxychloridlösung (Liq. ferri oxychlorati dialys. DAB. 6).

Geräte: Filtrierstutzen 2000, Koliertuch, Glasplatten.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man verdünnt das klare Eiweiß von 3—4 Eiern (100—120 g) mit 500 ccm H_2O und koliert diese Lösung durch eine vierfache Lage Mull in eine auf 50° erwärmte Mischung von 30 g Liq. ferri oxychlorati und 500 ccm Wasser. Fällt das Eisenalbuminat nicht aus, so setzt man nicht mehr als zur guten Abscheidung notwendig, gesättigte Kochsalzlösung hinzu, wodurch das Albuminat ausgeflockt wird. Nach dem Dekantieren wird auf einem Koliertuch mehrmals mit lauwarmem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nur noch schwache Cl-Reaktion gibt, und abgepreßt oder zentrifugiert. Streicht man das ab-

gepreßte Albuminat in dicker Schicht auf Glasplatten und trocknet schnell bei 40°, so erhält man es in durchsichtigen hygroskopischen Lamellen, die in Wasser, das 0,15%iges NaOH enthält, klar löslich sind.

Ausbeute: 10—15 g.

Eigenschaften: Ockerfarbenes, geschmackloses, amorphes Pulver oder granatrote Lamellen, in H_2O unlöslich, löslich jedoch in verd. Natronlauge. Fe-Gehalt 13—14%.

Bemerkungen: Das wie oben gefällte Eisenalbuminat ist keine einheitliche chemische Verbindung. Für die Bildung eines eigentlichen Fe-Albuminates ist die Menge des Eiweißes bei seiner hohen Molekulargröße bei weitem nicht ausreichend. Es ist deshalb anzunehmen, daß das sogenannte Eisenalbuminat eine Mischung oder Adsorptionsverbindung von kolloidalem Eisenhydroxyd und Eisenalbuminat ist, wobei die Menge des letzteren je nach der Menge des angewandten Eiweißes bedeutend schwanken kann.

Literatur: H. I, 1248; B. II, 7.

94. Caseinum

Kasein

(Nach Hammarsten, zu Enzymbestimmungen)

Ausgangsstoffe: 1 l Magermilch,
Eisessig,
Natronlauge (5%ig).

Geräte: Glasstutzen 2000 und 5000 ccm, großer Glastrichter, größerer Porzellanmörser, Koliertuch.

Dauer: 2—3 Tage.

Ausführung: 1 l Magermilch wird mit 4 l Wasser verdünnt und das Gemenge mit einer Lösung von 5 ccm Eisessig in 125 ccm Wasser unter Umrühren versetzt. Das ausgeschiedene Kasein wird durch ein Koliertuch abfiltriert, mit ½ l Wasser ausgewaschen, zur Beseitigung der Klumpen im Mörser zerrieben und mit 2 l Wasser sowie soviel 5%iger Natronlauge (etwa 10—20 ccm) versetzt, daß man eine opalisierende Lösung erhält, die gegen Lackmuspapier nicht alkalisch reagiert. Die Lösung wird zur Beseitigung der geringen Menge Milchfett durch ein großes genäßtes Faltenfilter filtriert. Die Ausfällung des Kaseins mit der oben angegebenen Menge Essigsäure, die Filtration, sowie das Auswaschen und die Wiederauflösung in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Natronlauge wird noch zweimal wiederholt. Das schließlich durch Essigsäure ausgefällte Kasein wird mehrmals durch Dekantieren mit je

2 l Wasser ausgewaschen, von der Flüssigkeit durch ein Koliertuch abfiltriert, mit diesem ausgepreßt und das noch nicht ganz trockene Kasein möglichst weitgehend zerkleinert und auf glattem Papier bei Zimmertemp. getrocknet. Hinterher wird gepulvert und gesiebt. Die nach dem Abfiltrieren des Kaseins erhaltene Molke kann, wie bei Präp. 60 angegeben, auf Milchzucker verarbeitet werden.

Ausbeute: Etwa 25—30 g = 2,5—3 %, bezogen auf die angewandte Menge Milch.

Eigenschaften: In Wasser und Säuren unlösliches, schwach gelblichweißes Pulver, löslich in Alkalien.

Vorgang: Beim Ansäuern von Milch fällt der Eiweißstoff, das Kasein, das als Kaseinkalzium darin vorhanden ist, infolge seiner Unlöslichkeit aus.

Bemerkungen: Das Kasein zählt zu den zusammengesetzten Eiweißstoffen oder Proteiden. In diesen ist der Eiweißkomplex mit einer sogenannten „prothetischen Gruppe" verbunden. So gibt es Phosphor-proteide, hierzu gehört das Kasein und das Hämoglobin, ferner Glyko-proteide und Nucleo-proteide, die Nukleinsäure enthalten.

Literatur: Hammarsten, Lehrbuch der physiolog. Chemie 1907, S. 523; Zeitschr. für physiol. Chem. **7**, 230, 252, **9**, 293.

95. Edestin

Ausgangsstoffe: 500 g Hanfsamen,
250 ccm Petroläther,
etwas 70 %iger und absol. Alkohol,
Kochsalz,
etwas Äther.

Geräte: Großer Soxhletapparat, Koliertuch, Saugflasche 250 und kleine Nutsche, eventuell Dialysator.

Dauer: 1 Tag (½).

I.

Ausführung: 500 g Hanfsamen werden gemahlen und im Soxhlet mit Petroläther fettfrei gemacht. Man läßt das extrahierte Gut an der Luft trocknen, bis aller Petroläther verdunstet ist. Nun mazeriert man immer je 100 g der fettfreien Masse mit je 100 g 5 %iger warmer Kochsalzlösung (60°) und koliert rasch. Die Extraktion ist zweimal vorzunehmen. Die sich beim Erkalten aus der heißen, klaren Lösung abscheidenden Kristalle von Edestin werden abfiltriert und mit 3 %iger Kochsalzlösung, anschließend mit 70 %igem, dann mit absol. Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

II.

Liefert der betreffende Hanfsamen nach der Methode I keine befriedigende Ausbeute, so liegt das oft daran, daß der Samen alt ist und freie Säuren enthält, die bewirken, daß auch andere Eiweißstoffe mit ins Extrakt gehen. Man verfährt dann folgendermaßen: 500 g Hanfsamenmehl werden mit einer Mischung von 1 l 11%iger Kochsalzlösung und 100 ccm gesättigtem Barytwasser ½ Std. unter Umrühren ausgezogen. Die Masse wird auf weichem Filter filtriert, das zuvor mit 11%iger NaCl-Lösung angefeuchtet worden ist. Zuletzt wird ausgepreßt und nochmals klar filtriert. Das Filtrat wird in fließendem Wasser dialysiert. Nach einigen Tagen scheidet sich das Edestin aus, manchmal in Kristallen. Es wird abgesaugt und wie oben angegeben gewaschen.

Ausbeute: 12—16 g.

Vorgang: Edestin ist ein kristallisierender Eiweißstoff, ein Globulin, es löst sich in neutraler Salzlösung, nicht aber in H_2O, kann daher auf diese Weise ausgezogen werden.

Bemerkungen: Wegen seiner Kristallisationsfähigkeit ist das Edestin von den Pflanzenglobulinen am besten untersucht worden. Es enthält neben C, H, N und O noch 0,87% S. Wenn man nur 1 Atom S auf 1 Eiweißmolekül annimmt, kommt man zu einem Mol.-Gew. von 3680 für das Edestin. Edestin kommt ziemlich verbreitet in der Natur als Reservestoff in den Samen vor. Bei der partiellen Hydrolyse mit NaOH liefert es Protalbinsäure, Lysalbinsäure und ein Pepton.

Literatur: A. 101; W. 116.

96. Peptonum

Fleischpepton

Ausgangsstoffe: 1000 g reines, fettfreies Ochsen-Muskelfleisch,
5 g Pepsin,
500—1000 ccm Alkohol (vergällt),
etwas Äther.

Geräte: Fleischwolf, Filtrierstutzen 3000, Rundkolben 2000 bis 3000, Koliertuch, Vakuumeindampfvorrichtung, Dialysator, Zentrifuge.

Dauer: 5—6 Tage (½).

Ausführung: Das Fleisch wird sehr fein zerhackt, indem man es mehrmals durch den Fleischwolf dreht, mit 2000 ccm Wasser, 30 g 25%iger Salzsäure (1,124) übergossen und mit 5 g Pepsin 2 bis 3 Tage lang bei 35—40° bis zur erfolgten Lösung der Muskel-

faser sich selbst überlassen. Dann wird koliert, die Kolatur mit Natriumkarbonat genau neutralisiert, im Rundkolben kurze Zeit auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten mit etwa 100 ccm Alkohol versetzt, filtriert und das klare Filtrat im Vakuum bis fast zur Sirupdicke eingedampft. Um das Kochsalz zu entfernen, nimmt man wieder mit wenig Wasser auf und dialysiert durch Zellophan oder dickes Pergamentpapier, bis die Peptonlösung nur noch ganz schwache Cl'-Reaktion gibt. Man überzeuge sich durch Eindampfen einer Probe des gesammelten Dialysats, ob kein zu großer Verlust an Pepton eingetreten ist, da manche Membranen Pepton durchlassen. Ist das nicht der Fall, so wird die Peptonlösung wiederum im Vakuum auf 150—200 ccm konzentriert, das Pepton durch Zusatz von reichlich Alkohol (500—1000 ccm) ausgefällt, abzentrifugiert und mit ätherhaltigem Alkohol nachgewaschen. Schließlich wird die Fällung wieder in wenig Wasser gelöst, nochmals mit Alkohol ausgefällt und auf Glasplatten in dünner Schicht bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Zum Schluß wird fein gepulvert und gesiebt.

Ausbeute: Etwa 100 g.

Eigenschaften: Weißes oder gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich beim vorsichtigen Erwärmen, nötigenfalls unter Zusatz von ein wenig Säure oder Alkali, in Wasser löst. Für Pepton ist die folgende Biuretreaktion charakteristisch. Man setzt der wäßrigen Lösung zunächst Natronlauge, dann tropfenweise unter Umschütteln Kupfersulfatlösung zu, wobei sich die Mischung zuerst rosa, dann violett färbt.

Erläuterungen: Peptone sind die ersten Abbauprodukte der natürlichen Eiweißstoffe. Der Abbau geschieht bei der natürlichen Verdauung durch Pepsin und Pankreatin (siehe Präp. 108).

Literatur: B. II, 345.

97. Acidum protalbinicum

98. Acidum lysalbinicum

Protalbinsäure

Lysalbinsäure

bzw. deren Ammonium- oder Natriumsalze

Ausgangsstoffe: 200 g techn. Kasein,
35 g Natriumhydroxyd,
Salpetersäure (D 1,4 = 65 Vol.%).

Geräte: Porzellanschale 1500, Bechergläser 500, 1000, Dialysator, großer Trichter, Heißluftfön.

Dauer: 6—7 Tage (½).

Ausführung:

I. Protalbinsaures Ammonium.

35 g Ätznatron werden in der Schale in 350 ccm Wasser gelöst und erhitzt. Nun werden innerhalb ¼ Std. 200 g Kasein, die mit 400 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurden, portionsweise unter gutem Rühren eingetragen. Es tritt Schaumbildung und Entwicklung von Ammoniak ein. Die Mischung wird unter Rühren 2 Std. auf dem Wasserbad auf 90° gehalten und alsdann durch ein großes Faltenfilter noch heiß filtriert. Nach dem Abkühlen auf 15° wird nochmals filtriert (über Nacht!). Das kalte klare Filtrat wird nun so lange mit einem Gemisch von 1 T. konz. Salpetersäure (D 1,4 = etwa 65 Vol.% HNO_3) und 2 T. Wasser versetzt, als Protalbinsäure ausfällt. Durch Rühren ballt sie sich zu einem gelbbraunen Klumpen mit Seidenglanz zusammen. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Filter dekantiert und filtriert und enthält die Lysalbinsäure (siehe unten). Man knetet mehrmals mit dest. Wasser aus, erwärmt die Protalbinsäure mit dem dreifachen Vol. an Wasser im Wasserbad, setzt bis zur Lösung konz. Ammoniak zu, filtriert und fällt wie oben nochmals mit Salpetersäure. Die überstehende Lösung dekantiert und filtriert man und vereinigt sie mit obiger Lysalbinsäurelösung. Die Umfällung wird nochmals in gleicher Weise wiederholt, doch wird das wäßrige Filtrat nunmehr verworfen. Die endlich erhaltene Protalbinsäure wird wie vorher in überschüssigem Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad, möglichst unter Verwendung eines Heißluftföns, eingedampft. Der Rückstand wird bei 105° bis zur Konstanz getrocknet und dann gepulvert.

Ausbeute: 50—60 g protalbinsaures Ammonium.

Eigenschaften: Braune, amorphe Masse, gepulvert von gelber Farbe und eigenartigem Geruch.

II. Lysalbinsaures Ammonium (oder Natrium).

Die vereinigten salpetersauren Filtrate von I. werden während 4—5 Tagen wie üblich gegen destilliertes Wasser eventuell in mehreren Portionen dialysiert. Den Dialysierbeutel faltet man sich aus einem Stück Pergament- oder Cellophanpapier von 40 × 40 cm. Wird der Beutel um den Hals einer abgesprengten 500-ccm-Weithalsflasche gebunden, so läßt sich dieser Dialysator in eine Kühlerklammer eingespannt an einem Eisenstativ befestigen. Der Beutel soll mindestens 1 l fassen, da sich das Flüssigkeitsvolumen noch

durch die Osmose vergrößert. Das äußere destillierte Wasser wird morgens und abends gewechselt.

Das in der Blase zurückgebliebene Dialysat wird in der Porzellanschale mit überschüssigem Ammoniak versetzt, über freier Flamme bis auf 250 ccm und dann wie bei I. angegeben auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Trocknen bis zur Konstanz bei 100° bis 105°, pulvern und sieben.

Ausbeute: Etwa 50—60 g lysalbinsaures Ammonium. Zur Darstellung des Na-Salzes wird die salpetersaure Lösung anstatt mit NH_3 mit NaOH gegen Phenolphthalein schwach alkalisiert, dann dialysiert und wie oben weiter verarbeitet.

Eigenschaften: Gelbbraune, lockere, poröse Masse, gepulvert von gelber Farbe und leimartigem Geruch.

Vorgang: Die Eiweißstoffe des Kaseins werden durch die Natronlauge hydrolysiert, wobei unter anderem wasserlösliche und wasserunlösliche, hochmolekulare, stickstoffhaltige Säuren entstehen.

Literatur: Schw. (1936), 63.

Anschlußpräparat: Argentum proteinicum 99.

99. Argentum proteinicum

Proteinsilber

[Protargol (E. W.)][1]

Ausgangsstoffe:

26 g Natrium- oder Ammoniumprotalbinat (Präp. 98),
20 ccm 15%ige Cl-freie Natronlauge,
12,5 g Silbernitrat,
etwa 50 g lysalbinsaures Ammonium (Präp. 98).

Geräte: Dialysator, Prozellanschale 5000, Meßkolben 5000.

Dauer: 8 Tage (1).

Ausführung: 26 g Ammonium- oder Natriumprotalbinat werden in einem Becherglas (500) mit 100 ccm Wasser und 20 ccm 15%iger Cl-freier Natronlauge bis zur Lösung erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Dann versetzt man unter gutem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 12,5 g Silbernitrat in 25 ccm dest. Wasser, wobei sich das protalbinsaure Silber mit schmutzig-brauner Farbe gelatinös abscheidet. Unter dauerndem Rühren wird das Becherglas im Wasserbad auf 75°—80° erwärmt, wobei unter fast plötzlicher Auflösung des Silbersalzes eine tiefbraunrote Lösung entsteht, von der eine Probe beim Verdünnen mit Wasser klar bleiben und gelbbraune Farbe zeigen muß. Es wird noch 10—15 Min. auf 80° weiter erhitzt, durch Watte filtriert

[1] Siehe Fußnote Seite 97.

und 5 Tage in einem Pergamentbeutel gegen dest. Wasser dialysiert. Das äußere Wasser wird morgens und abends erneuert. Das Dialysat wird in einem Meßzylinder (1000) genau gemessen und 20 ccm der Lösung in einer gewogenen Schale bei etwa 50° getrocknet und gewogen. Es soll ein Rückstand hinterbleiben, der sich in Form schwarzglänzender Lamellen glatt von den Wandungen abheben läßt. Ist der Rückstand aber klebrig, hygroskopisch, so muß noch weiter dialysiert werden. Auch wenn der Gehalt an freiem Alkali zu groß ist, muß weiter dialysiert werden. Dieses stellt man dadurch fest, daß man 10 Tr. des Dialysates mit 20 ccm Wasser verdünnt und mit 2—3 Tr. Phenolphthalein versetzt. Es darf nur Rosafärbung auftreten. Tritt eine Rotfärbung auf, so ist der Alkaligehalt noch zu hoch. In dem, wie beschrieben, erhaltenen Trockenrückstand wird nach dem DAB. 6, S. 78, der Ag-Gehalt ermittelt. Dieser soll mindestens 8% betragen und das Produkt muß mit dem bei Präp. 98 als Nebenprodukt erhaltenen lysalbinsauren Ammonium entsprechend verdünnt werden.

Beispiel:

Trockenrückstand von 20 ccm Dialysat . . . . 0,9508 g

Gesamtmenge der Flüssigkeit im Meßzylinder (740 — 20) = 720 ccm

Gesamttrockenrückstand . . . . . $\frac{720 \times 0,9508}{20} = 34,23$ g

Ag-Gehalt beispielsweise . . . . 19,72 %

Nach dem Ansatz $19,72 : 100 = 8 : x$; $x = \frac{8 \cdot 100}{19,72} = 40,57$ müßten zu je 40,57 g, um ein 8%iges Produkt zu erhalten, 59,43 g und zu obigen 34,23 g also, nach dem Ansatz $x = \frac{59,43 \cdot 34,23}{40,57} = 50,13$ g lysalbinsaures Ammonium zugefügt werden.

Das geschieht in der Weise, daß diese Menge auf dem Wasserbad in etwa 100 ccm Wasser gelöst und durch Zusatz von reinem Ammoniak lackmusalkalisch gemacht wird. Die Lösung vermischt man mit dem Dialysat und dampft in einer großen, möglichst flachen Porzellanschale bei 50°—60° (auf dem Trockenschrank oder der Warmwasserheizung!) in kleinen Portionen ein. Der Rückstand wird mit einem Nickelspatel abgekratzt und gepulvert.

Ausbeute: 65—75 g.

Eigenschaften: Braunes, in Wasser leichtlösliches Pulver.

Prüfung: DAB. 6, S. 77.

Vorgang: In der Kälte wird durch $AgNO_3$ in alkalischer Lösung eine Silberoxyd-Protalbinatverbindung gefällt. Durch Rühren und

allmähliches Erwärmen geht Protalbinsäure als Silbernatriumprotalbinat oder auch nur Natriumprotalbinat wieder in Lösung, während das Ag als äußerst feinzerteiltes, überaus reaktionsfähiges Silberoxyd frei wird. Bei einer Temp. von über 70° bewirkt dieses plötzlich eine Anhydrisierung der Protalbinsäure und wird in statu nascendi zusammen mit etwas Na und NH_3 zu einer komplexen Verbindung gebunden. Aus der kalten wäßrigen Lösung kann durch Säurezusatz eine Verbindung von Silberoxyd mit Anhydroprotalbinsäure rein und quantitativ gefällt werden, die durch Zusatz einer sehr geringen Menge NaOH wieder als Silbernatriumanhydroprotalbinat in Lösung geht.

Literatur: Schw. 67—69.

9. Farbstoffe

100. Bilirubin

Gallenfarbstoff



$C_{32}H_{36}N_4O_6 = 572,3$

Ausgangsstoffe: 3,0 g Rindergallensteine,
100 ccm Äther,
50 ccm Chloroform,
10,0 g geglühter Seesand.

Geräte: Kleiner Soxhletapparat.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Die Gallensteine werden fein zerrieben und durch mehrfaches Dekantieren mit je 30 ccm Äther vom Cholesterin befreit. Ebenso werden die Kalksalze mit verd. Salzsäure entfernt. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und nach dem Vermischen mit 10 g geglühtem Seesand in einem kleinen Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert. Die Extraktion dauert mindestens einen Tag, da das Bilirubin in Chloroform verhältnismäßig schwer löslich ist. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das Bilirubin zurück.

Ausbeute: 0,7—1,0 g.

Eigenschaften: Braunrote Kristalle. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, leichter löslich in Chloroform.

Reaktionen: Gmelinsche Reaktion: Man überschichtet in einem Reagenzglas vorsichtig 1 ccm Salpetersäure, der man ein Körnchen Natriumnitrit zusetzt, mit einer alkalischen Bilirubinlösung. An der Berührungsstelle entsteht zu unterst ein rotgelber, darüber ein

roter, violetter, blauer und grüner Farbenring. Die Reaktion ist sehr empfindlich, wird aber gestört durch Alkohol.

Bemerkungen: Das Bilirubin ist der Gallenfarbstoff und kommt in der Galle neben seinem Umwandlungsprodukt, dem Biliverdin, vor. Es stellt ein primäres Stoffwechselprodukt der Leberzellen dar und entsteht durch Abbau des Hämoglobins über das Hämatin (Präp. 114). Während letzteres jedoch noch Fe enthält, ist das Bilirubin eisenfrei. Durch Reduktion des Bilirubins entsteht Urobilinogen und daraus Urobilin, zwei Stoffe, die sich im Kot finden. Chemisch betrachtet enthält es höchstwahrscheinlich drei Pyrrolkerne mit verschiedenen Seitenketten.

Literatur: A. Legahn, Physiologische Chemie I, 1923.

101. Brasilin



$C_{16}H_{14}O_5 = 286,1$

(Konstitutionsformel siehe unten.)

Ausgangsstoffe:

1 kg grob gepulvertes Fernambukholz (Rotholz),
800 ccm vergällter Alkohol,
3%ige Salzsäure,
Methylalkohol.

Geräte: 3-l-Rundkolben, Koliertuch, Tenakel, großer Trichter, Porzellanschale 2000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Woche (1 T.).

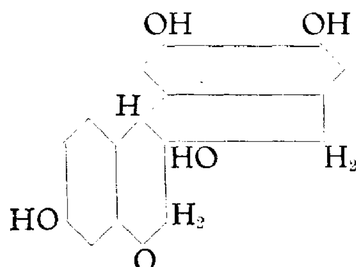
Ausführung: Das Lign. Fernambuci wird mit einer Mischung von 1600 ccm Wasser und 400 ccm vergällten Alkohol im Salzbad 2 Std. lang ausgekocht und abkoliert. Der Rückstand wird dann noch zweimal mit je 1 l obiger Mischung in gleicher Weise ausgezogen, abkoliert und der Rückstand ausgepreßt. Die vereinigten Kolaturen werden durch ein großes Faltenfilter filtriert und nach dem Abdestillieren des Alkohols bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen wird die nun ziemlich zähe Masse mit wenig heißem Methylalkohol gut verrührt und nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Brasilin abgesaugt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand so lange mit 3%iger Salzsäure ausgekocht, als die Säure noch gelb gefärbt wird, dazu sind 2—3 l erforderlich. Die saure Lösung wird zunächst über freier Flamme dann auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand wieder mit wenig heißem Methylalkohol verrieben. Die sich nach dem Erkalten ausscheidenden Kristalle werden wieder abgesaugt. Diese Manipulation wird mehrmals wiederholt. Schließ-

lich wird das gesammelte Brasilin aus heißer 3%iger Salzsäure umkristallisiert. Aus dem Filtrat fällt nach dem Einengen und Versetzen mit Methylalkohol nach längerem Stehen weiteres Brasilin aus.

Ausbeute: Einige Gramm.

Eigenschaften: Mit 1 H_2O kristallisiert gelbliche, derbe Kristalle, mit 1½ H_2O farblose Nadeln. Löslich in heißem Wasser, verd. Säuren, Alkohol, Äther. Wenig leicht löslich in Methylalkohol. Die Lösung ist gelb gefärbt. Auf Zusatz von Basen geht die Färbung in Violett über. Diese Farben nimmt das Brasilin auch im Sonnenlicht an, wobei sich Brasilein $C_{16}H_{12}O_5$ bildet. F. nicht vorhanden. Beim Erhitzen auf über 130° tritt Zersetzung ein. Bei 130° werden beide Kristallsorten wasserfrei.

Bemerkung: Das Brasilin hat die Formel:



Es ist optisch aktiv und chemisch verwandt mit dem Hämatoxylin, dem Farbstoff des Blauholzes (Präp. 104). Sowohl das Rot- als auch das Blauholz werden in Form ihrer Extrakte zum Färben von Kattun, Seide und Wolle benutzt. Durch Oxydationsmittel geht das farblose Brasilin in das gefärbte Brasilein über: $C_{16}H_{14}O_5 + O = C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$.

Literatur: Nicht vorhanden. Brasilin wird meistens als Nebenprodukt bei der Herstellung des Extr. Fernambuci gewonnen.

Literatur über Eigenschaften und Gewinnung aus Extr. Fernambuci, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, **1885**, 9.

102. Chrysarobin
(und Acidum chrysophanicum)

Chrysophansäure

Ausgangsstoffe: 50 g Goapulver,
250 ccm Benzol,
Eisessig.

Geräte: 2 Saugflaschen 250 und 500, mittlere und kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 50 g Goapulver werden mit 200 ccm Benzol ausgekocht und der Auszug heiß abgesaugt. Beim Abkühlen scheidet sich eine gelbe Masse ab, die abgenutscht wird. Mit dem Filtrat wird der Rückstand der Abkochung noch mehrmals ausgekocht. Die gelben Abscheidungen werden vereinigt, mit etwas kaltem Benzol nachgewaschen und, nachdem das anhaftende Benzol verdunstet ist, aus einer hinreichenden Menge siedendem Eisessig umkristallisiert, bis reines Chrysarobin vorliegt.

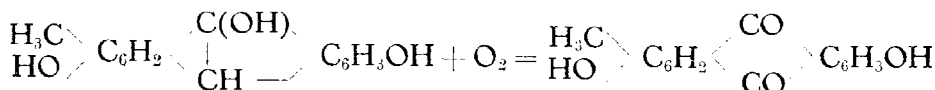
Ausbeute: 20—30 g.

Eigenschaften: Gelbe, geruch- und geschmacklose Blättchen, die vollständig flüchtig sein sollen, F. 170—178°. Chrysarobin soll in verdünnter Kalilauge unlöslich sein.

Prüfung: DAB. 6, S. 157.

Vorgang: Goapulver oder Araroba, ein Sekret des Stammes von Andira Araroba, enthält neben etwa 60—80% Chrysarobin u. a. Harz, Bitterstoff, Glukose und Mineralstoffe, die zum Teil beim Filtrieren der Benzollösung zurückbleiben, zum Teil beim Herauskristallisieren des Chrysarobins in Benzol gelöst bleiben. Die Reinigung wird schließlich mit Eisessig vollzogen.

Bemerkungen: Chemisch ist Chrysarobin ein Anthracenderivat, das Methyldioxyanthranol $C_{14}H_6(CH_3)(OH)_3$ (Anthranole sind Oxyanthracene, die eine OH-Gruppe im mittleren Kern besitzen). Beim Schütteln mit Kalilauge und Luft entsteht eine rote Lösung, aus der durch Säuren Chrysophansäure gefällt wird:



Durch längeres Schütteln unter Durchleiten von Luft kann die Säure auf diese Weise präparativ hergestellt werden. (Goldgelbe Blättchen, F. 196°.)

Literatur: W. 124. Chem. Zentralbl. 1935. I. 3134.

103. Curcumin

Kurkumagelb

$C_{21}H_{20}O_6 = 368,16$

Ausgangsstoffe: 100 g Kurkumawurzel,
etwa 200 ccm Petroläther,
200 ccm Benzol.

Geräte: Größerer Soxhletextraktionsapparat.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Das bei 100° getrocknete und mit Seesand gemischte Pulver von Rhizoma Curcumae wird im Soxhletapparat zunächst 4 Std. lang mit Petroläther ausgezogen. Das so entfettete und wieder getrocknete Pulver wird dann in demselben Apparat mit 200 ccm heißem Benzol 8—10 Std. lang extrahiert. Die Erhitzung des Extraktionskolbens geschieht zweckmäßigerweise in einem Glyzerin- oder Paraffinbad von 115°—120°. Beim Erkalten der Benzollösung scheidet sich in etwa 12 Std. das Kurkumin kristallinisch ab. Es wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung kann es noch mehrmals aus Benzol umkristallisiert werden. Zur Herstellung von Kurkuminpapier jedoch ist es rein genug.

Ausbeute: Etwa 0,3 g.

Eigenschaften: Kleine orangegelbe Prismen, F. 183°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger leicht in Benzol. Konz. Mineralsäuren lösen es in geringer Menge mit karmoisinroter, Alkalilösungen mit lebhaft rotbrauner Farbe. Mit weingeistiger Kurkuminlösung getränktes Papier wird durch Alkalien braunrot, nach dem Trocknen violett. Verd. Säuren stellen die gelbe Färbung wieder her. HCl enthaltende Borsäurelösung erzeugt eine beim Trocknen hervortretende orangerote Färbung, die durch verd. Alkalien in Blau verwandelt wird.

Vorgang: Kurkumawurzel enthält etwa 0,3 % Kurkumin, einen gelben, kristallinischen Farbstoff neben 3—5,5 % ätherischem Öl, Gummi, 30—40 % Stärke, fettem Öl und Kalziumoxalat. Der Farbstoff kann nach Entfettung der Droge durch organische Lösungsmittel extrahiert werden.

Bemerkungen: Chemisch ist das Kurkumin: Diferuloylmethan oder Bis[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]methan von der Formel: $[(CH_3O) \cdot (HO) \cdot C_6H_3 \cdot CH = CH \cdot CO -]_2 = CH_2$. Es wird beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Vanillinsäure und Ferulasäure zersetzt.

Literatur: H. I, 1153.

104. Haematoxylinum

Hämatoxylin



$C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3\,H_2O = 356{,}16$

Ausgangsstoffe:

200 g grob gepulvertes Blauholz (Lign. Campechianum),
250 g Alkohol (vergällt).

Geräte: Koliertuch, Soxhletapparat, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: 200 g grob gepulvertes Blauholz werden mit 800 ccm Wasser 24 Std. kalt, dann 2 Std. im Wasserbad ausgezogen, abkoliert und der Rückstand nochmals 2 Std. mit 600 ccm Wasser heiß extrahiert. (Keine Metallgeräte!) Die filtrierte Kolatur wird auf etwa 500 ccm eingedampft, mit 250 ccm Weingeist versetzt, filtriert und vollends zur Trockne verdampft. Der Rückstand stellt das käufliche Extraktum Haematoxyli dar, das 9—12% Hämatoxylin enthält. Es wird gepulvert, mit Seesand vermischt und im Soxhletapparat längere Zeit möglichst mit kaltem Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird nach dem Verdunsten des Äthers aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig schwefliger Säure umkristallisiert.

Ausbeute: 12—15 g.

Eigenschaften: Durchsichtige, farblose, glänzende Säulen; aus konz. Lösungen scheiden sich zuweilen Kristalle mit 1 H_2O ab. Schwer in kaltem, reichlicher in heißem H_2O sowie in Alkohol, schwer in Äther löslich. F. 100°—120°. Färbt sich am Licht rötlich. Reduziert Fehlingsche Lösung. Löst sich in Alkalien bei Luftzutritt mit Purpurfarbe infolge Bildung von Hämatein durch Oxydation. Wird in der Mikroskopie und als Indikator in der Maßanalyse gebraucht.

Vorgang: Das Blauholz enthält neben 9—10% Hämatoxylin Spuren ätherischer Öle, Harz, Gerbstoff und Phlobaphene. Asche höchstens 3%.

Bemerkungen: Im Blauholz ist der Farbstoff in Form einer farblosen glykosidischen Leukoverbindung, dem Hämatoxylin, vorhanden, das leicht unter Verlust zweier H-Atome in den violetten Farbstoff Hamateïn $C_{16}H_{12}O_6$ übergeht. Dieser gehört in die Gruppe der Flavone und liefert bei der Kalischmelze Pyrogallol und Protokatechusäure.

Literatur: H. I, 1421.

105. Rottlerin



$C_{32}H_{29}O_7 \cdot COOH = 570,23$

Ausgangsstoffe: 100 g Kamala,
100 ccm Petroläther (Kp.: 40°),
400 ccm Schwefelkohlenstoff,
etwa 100 ccm Benzol.

Geräte: Mittlerer Soxhletapparat, Saugflaschen 100 und 500, kleine und mittlere Nutsche, Destillationskolben 250.

Dauer: 2—3 Tage (1/2).

Ausführung: 100 g Kamala werden etwa 8 Tage über Kalk und dann noch 10 Std. bei 50° getrocknet. Darauf wird mit niedrigsiedendem Petroläther (40°) 12 Std. lang im Soxhletapparat extrahiert. Der durch Verdunsten vom anhangenden Petroläther befreite Kamala wird in einer verschlossenen Flasche mit 300 ccm Schwefelkohlenstoff unter häufigem Umschütteln 12 Std. bei etwa 15°—20° extrahiert. Dann wird filtriert oder abgesaugt, mit 100 ccm kaltem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und der gesamte CS_2 durch Abdestillation zurückgewonnen. Mit dem abdestillierten CS_2 wird nunmehr der Kamala 1 Std. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht, worauf schnell abgesaugt und mit heißem CS_2 nachgewaschen wird. Das Auskochen, Filtrieren, Abdestillieren wird solange wiederholt, als der CS_2-Extrakt noch gefärbt ist. (Mindestens dreimal.)

Von den vereinigten Dekokten wird der CS_2 bis auf etwa 75 ccm abdestilliert. Den Rückstand stellt man einige Stunden kühl hin oder in den Eisschrank, saugt die ausgeschiedenen Rottlerinkristalle ab und wäscht sie mit etwas CS_2 nach. Dieses Roh-Rottlerin wird aus wenig siedendem Benzol umkristallisiert, bis es rein ist.

Ausbeute: Je nach der Güte der Kamala 10—25 g.

Eigenschaften: Lachsfarbene Kristalle, F. 199°—200°.

Vorgang: Das Rottlerin ist in Petroläther und kaltem CS_2 wenig löslich, so daß hiermit Verunreinigungen, wie Harze, entfernt werden können. Am geeignetsten zum Umkristallisieren ist Chloroform und Benzol.

Bemerkungen: Kamala enthält neben Rottlerin, Iso-Rottlerin (?), Wachs, Gerbstoff, Harze, etwas flüchtiges Öl und wechselnde Mengen Mineralstoffe. Nach Thoms, Hermann und Telle ist Rottlerin ebenso wie Kosin und Filixsäure ein Phlorogluzinderivat.

Literatur: W. 124.

10. Enzyme

106. Diastase

(Stärkespaltendes Enzym)

Ausgangsstoffe: 100 g Grünmalz,
etwa 400 ccm vergällter Alkohol (95%ig).

Geräte: Koliertuch, Zentrifuge.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 100 g Malz (Grünmalz der Brauereien) werden bei gewöhnlicher Temp. getrocknet, geschrotet, mit 200 ccm Wasser

gut verrührt und 6 Std. unter öfterem Umrühren beiseitegestellt. Alsdann wird koliert und schwach abgepreßt. Der Rückstand wird nochmals mit 50 ccm Wasser verrührt und wieder abkoliert. Die vereinigten Kolaturen (etwa 200 ccm) werden schnell durch ein großes Faltenfilter (am besten im Eisschrank) in die doppelte Menge vergällten 95%igen Alkohol filtriert. Nach einiger Zeit wird von der sich flockig ausscheidenden Diastase abdekantiert und der Rest am besten zentrifugiert. Das breiige Enzym wird auf Glasplatten gestrichen und möglichst rasch im Luftstrom bei nicht über 45° oder im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 1,5—2,0 g.

Eigenschaften: Gelblichweißes Pulver, das die Verzuckerung der Stärke bewirkt, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Reine Diastase soll die 50fache Gewichtsmenge Stärke bei einer Temp. von etwa 50° verzuckern.

Prüfung: 5 g gewaschene, bei 120° 4 Std. lang getrocknete Stärke werden in einem Becherglas mit 10 ccm Wasser verrührt, unter Umrühren mit 140 ccm heißem Wasser versetzt und auf dem Wasserbad bis zur gleichmäßigen Verkleisterung (2 Min.) erhitzt. Der auf 40° abgekühlte Kleister wird mit einer auf 40° erwärmten Lösung von 0,1 g Diastase in 10 ccm Wasser versetzt und die Mischung unter Umrühren ½ Std. lang auf 40° gehalten. Die Mischung muß dann dünnflüssig und fast klar geworden sein. 0,1 ccm der Flüssigkeit darf eine Mischung von 0,2 ccm 0,1 n-Jodlösung mit 60 ccm Wasser weder blau noch rötlich färben.

Literatur: H. II, 126.

107. Emulsin

Ausgangsstoffe: 500 g süße Mandeln,
200 g Seesand,
700 ccm 1%ige Essigsäure,
50 ccm Alkohol (70%ig),
50 ccm Äther,
1250 ccm Alkohol (96%ig, vergällt).

Geräte: Großer Porzellanmörser, Erlenmeyerkolben 1000, Koliertuch.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: 500 g süße Mandeln werden zu einem groben Pulver zermahlen und dann feiner pulverisiert, eventuell unter Zusatz von etwa 200 g gereinigtem, grobem Seesand. Das Pulver wird unter Schütteln 2 Std. mit 500 ccm 1%iger Essigsäure mazeriert, koliert und filtriert, der Rückstand abermals mit 200 ccm

1 %iger Essigsäure ausgezogen und wieder koliert, abgepreßt und filtriert. (Der Rückstand kann nach dem Trocknen zur Gewinnung von Oleum Amygdalar. dulc. und zur Herstellung von Ölsäure, Präp. 15, benutzt werden.) Wenn eine Probe der Filtrate auf Zusatz von Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt, setzt man 1 l 96 %igen Alkohol zu und filtriert nach dem Absetzen durch ein kleines Faltenfilter. Entsteht auf Essigsäurezusatz jedoch noch ein Niederschlag, so wird zunächst noch Essigsäure zum Filtrat gesetzt und nach dem Filtrieren erst wie oben mit Alkohol gefällt.

Nachdem man den anhaftenden Alkohol möglichst hat verdunsten lassen, wird die Masse in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst, filtriert, mit 96 %igem Alkohol wieder ausgefällt, auf einem kleinen Faltenfilter gesammelt, zuerst mit 70 %igem, dann mit 96 %igem Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Natriumhydroxyd getrocknet. Das trockene Emulsin wird pulverisiert.

Ausbeute: Etwa 1,5 g.

Eigenschaften: Weißes oder gelbliches Pulver.

Prüfung: Man versetzt eine Amygdalinlösung (Präp. 67) mit einer kleinen Menge Emulsin und beobachtet den nach einigen Minuten auftretenden Blausäuregeruch (Vorsicht!).

Vorgang: Durch Extraktion der Mandeln mit sehr verd. Essigsäure bleiben die wasserunlöslichen Eiweißstoffe zurück, während das Emulsin gelöst wird. Das Emulsin wird, wie alle Enzyme, durch starken Alkohol gefällt. Schnelles Arbeiten ist erforderlich, weil der Alkohol auf die Dauer zersetzend wirkt.

Bemerkungen: Emulsin kommt außer in süßen und bitteren Mandeln u. a. im Manihot und in vielen Pilzen vor. Es muß nach neueren Untersuchungen als eine Mischung mehrerer Enzyme angesehen werden. Es bewirkt die Aufspaltung verschiedener Glykoside.

Literatur: W. 120.

108. Pepsinum

Pepsin

Ausgangsstoffe: 1 frischer Schweinemagen,
etwa 300 g Kochsalz,
etwa 30 g Bariumchlorid,
50—60 g krist. Natriumsulfat ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$),
4,5 g Borsäure,
40—50 g Milchzucker.

Geräte: —

Dauer: 2—3 Tage (1).

Ausführung: Ein schlachtfrischer Schweinemagen wird aufgeschnitten, die Speisereste werden kurz abgespült und dann mittels scharfen Skalpells die Schleimhaut (wie beim Hasenhäuten) losgelöst und abgezogen. Diese wog in einem Falle 210 g, bei einem Magengewicht von 625 g. (Die angegebenen Zahlen sind auf diese Menge berechnet und nötigenfalls entsprechend zu ändern.) War der Magen gesalzen, also nicht ganz frisch (geringere Ausbeute!), so werden die Schleimhäute nochmals kurz mit Wasser abgespült, andernfalls direkt durch einen Fleischwolf gedreht und die Masse 24 Std. mit 300 ccm einer Lösung, die 30 g Kochsalz und 4,5 g Borsäure enthält, beiseitegestellt. Dann wird soviel feiner Häcksel oder Getreidespelzen zugeknetet, bis die Masse plastisch wird, und diese dann in einen Beutel gefüllt und abgepreßt. Der Preßrückstand wird noch zweimal mit je 250 ccm Wasser angerührt und erneut ausgepreßt. Der Preßsaft wog in diesem Beispiel etwa 750 g und war schon ziemlich klar. Dann werden darin 4 % des Gewichtes krist. Bariumchlorid (hier also 30 g) gelöst und 7 % des Gewichtes krist. Natriumsulfat (hier also 52,5 g) zugefügt. Das ausfallende Bariumsulfat klärt den Preßsaft, indem es die Eiweißstoffe mit niederreißt. Nach dem Dekantieren wird durch ein großes Faltenfilter filtriert und nachgewaschen, bis das Filtrat 1 l beträgt. Sollte das Filtrat noch nicht ganz klar sein, so kann man noch mit etwas Kieselgur schütteln und nochmals filtrieren. In dem Filtrat löst man pro Liter 250 g Kochsalz und setzt noch 5 g 25 %ige Salzsäure zu, wodurch das Pepsin ausgefällt wird. Nach dem Absetzen wird dekantiert und der Rest am besten zentrifugiert. Nach dem Ablaufen der überstehenden Flüssigkeit wird der ziemlich trockene Brei (in dem Beispiel 42 g) mit der gleichen Menge Milchzucker verrieben, auf Glasplatten aufgetragen und im Vakuumexsikkator oder im Trockenschrank bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. getrocknet und dann gleichmäßig verrieben.

Ausbeute: Stark wechselnd, aus einem Magen von 625 g beispielsweise 60 g. Nach der im folgenden angegebenen Einstellung konnte noch mit der gleichen Menge Milchzucker verdünnt werden, so daß im ganzen 120 g DAB.-Pepsin erhalten wurden.

Einstellung: Diese ist ziemlich umständlich, wenn sie genau ausgeführt werden soll. Approximativ läßt sich so verfahren, daß man Proben des gewonnenen Pepsins mit 1, 2, 5 und 10 T. Milchzucker verreibt und hiervon je 0,1 g nach der Vorschrift des DAB. 6, S. 522, untersucht. Auf diese Weise kann man den zulässigen Verdünnungsgrad ungefähr feststellen.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 522.

Bemerkungen: Pepsin ist ein eiweißspaltendes Enzym, das von Drüsen des Magens abgesondert wird und dort bei Gegenwart von

0,2—0,4 %iger Salzsäure Eiweißstoffe in Albumosen und Peptone (siehe Präp. 96) verwandelt.

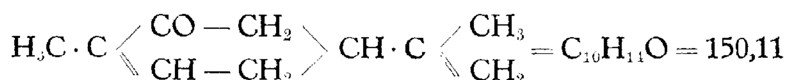
Literatur: Schw. 452.

Anschlußpräparat: Pepton Präp. 96.

11. Terpene und zugehörige Verbindungen

109. Carvonum

d-Karvon



Ausgangsstoffe: 20 g Kümmelöl,
40 g Natriumsulfit
200—250 ccm Äther,
Kochsalz,
verdünnte Essigsäure.

Geräte: Scheidetrichter 250, 1000, Wasserdampfdestillationsvorrichtung, Destillationskolben 50—100.

Dauer: 1 Tag (½).

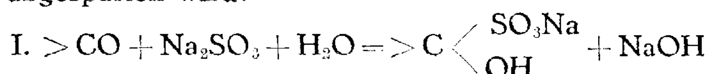
Ausführung: In einem Kolben (250) schüttelt man unter Erhitzen auf dem Wasserbad 20 g Kümmelöl mit 100 g einer frischbereiteten 40 %igen Lösung von Natriumsulfit und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung. Das hierbei freiwerdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit mit verd. Essigsäure neutralisiert. Man erhitzt so lange, bis auch auf weiteren Zusatz von 50 ccm Sulfitlösung keine Rötung mehr stattfindet.

Nach dem Erkalten werden die ungelöst gebliebenen Nichtketon-Anteile des Öles mit Äther ausgeschüttelt und verworfen. Die ausgeschüttelte wäßrige Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das hierdurch freigewordene Karvon mit Wasserdampf destilliert. Aus dem mit Kochsalz gesättigten Destillat wird das Karvon ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt reines Karvon.

Ausbeute: Etwa 10 g.

Eigenschaften: Farblose, nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die bei starker Abkühlung erstarrt. Kp 224°—225°, $Kp_{11} = 104°$. Löslich in 16—20 Vol. 50 %igem, in 4 Vol. 60 %igem und in 1,5—2 Vol. 70 %igem Alkohol. $\alpha_D = + 57°30'$ bis $+ 60°$. $D_{15°} = 0{,}963—0{,}966$.

Vorgang: Das zu 50—60 % im Kümmel enthaltene Karvon bildet als Keton eine wasserlösliche Sulfitverbindung, wobei gleichzeitig NaOH abgespalten wird:



$$\text{I.} >CO + Na_2SO_3 + H_2O = >C\langle\begin{smallmatrix}SO_3Na\\OH\end{smallmatrix} + NaOH$$

Diese Sulfitverbindung ist durch NaOH spaltbar, wobei das Karvon wieder frei wird.

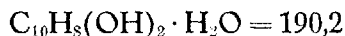


$$\text{II.} >C\langle\begin{smallmatrix}OH\\SO_3Na\end{smallmatrix} + NaOH = >CO + H_2O + Na_2SO_3$$

Literatur: H. I, 856.

110. Terpinum hydratum

Terpinhydrat



$$C_{10}H_8(OH)_2 \cdot H_2O = 190,2$$

Ausgangsstoffe:

200 g gereinigtes französisches Terpentinöl,
etwa 100 g Alkohol (85 Vol.-%),
50 g rohe Salpetersäure (50 %ig, D = 1,31—1,32).

Geräte: 2 flache Porzellanteller, 2 Glasscheiben zum Bedecken, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 8—14 Tage.

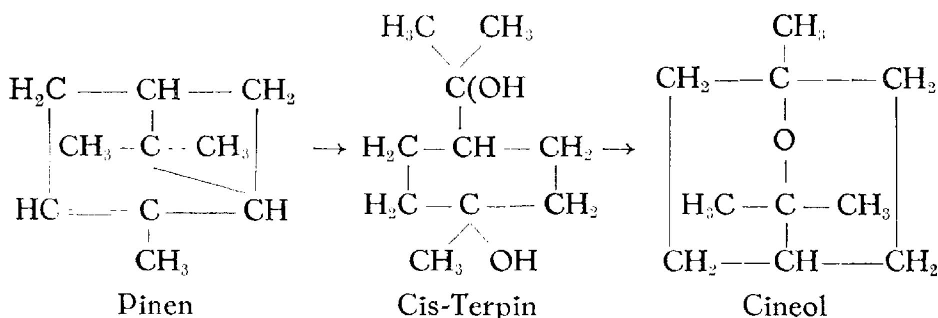
Ausführung: Rohe Salpetersäure wird auf das spez. Gew. 1,31 bis 1,32 verdünnt. 50 g dieser Säure werden mit 50 g Weingeist (85 Vol.-%) und 200 g Terpentinöl gemischt und die Mischung auf zwei flache Porzellanteller verteilt. Man bedeckt mit Glasscheiben und läßt bei niedriger Temp. (15°, höchstens 20°) unter öfterem Umrühren einige Tage stehen. Das Terpentinöl wird vorher destilliert und das zwischen 155° und 162° übergehende benutzt. Zuweilen bilden sich schon nach einigen Tagen, zuweilen aber erst nach Wochen Kristalle. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, wird abgesaugt und auf Filtrierpapier abgepreßt. Die Mutterlauge wird mit Alkali neutralisiert, worauf sich noch eine beträchtliche Menge Terpinhydrat abscheidet. Zur Reinigung wird schließlich noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Bildung des Terpinhydrats ist von der Temp. und anderen noch nicht bekannten Bedingungen abhängig. Die Darstellung ist möglichst in der kalten Jahreszeit vorzunehmen, da bei hoher Sommertemp. leicht Verharzung der Mischung eintritt und die Kristallbildung ganz ausbleibt.

Ausbeute: Bis zu 24 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, rhombische Kristalle. Fast geruchlos, schmeckt schwach würzig und etwas bitter. Löslich in 10 T. kaltem und 2 T. siedendem Weingeist, in 32 T. siedendem H_2O und in 1 T. siedender Essigsäure. In kaltem H_2O, Äther oder Chloroform schwer löslich. F. 116° unter Entwicklung von Dampfblasen. Längere Zeit geschmolzen, verliert es 1 Mol. H_2O und geht in Terpin über, das nach dem Festwerden bei 102° schmilzt.

Prüfung: DAB. 6, S. 685.

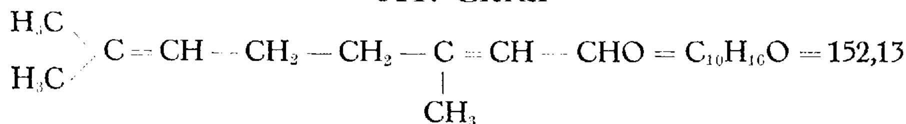
Vorgang und Bemerkungen: Das Terpentinöl enthält im wesentlichen Pinen $C_{10}H_{16}$, ein bizyklisches Terpen. Bei der Behandlung mit HNO_3 wird unter Wasseraufnahme die Brückenbindung aufgehoben und das bizyklische Ringsystem in das monozyklische des Cis-Terpins umgewandelt:



Durch Wasseranlagerung gibt Terpin → Terpinhydrat und durch Wasserabspaltung Cineol, das im Wurmsamenöl (Ol Cinae), Eukalyptusöl, Rosmarinöl und anderen Ölen vorkommt.

Literatur: H. II, 850; E II, 116; B. II, 501; V. 1937, II, 363.

111. Citral



Ausgangsstoffe: 100 g Lemongrasöl,
350 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7\,H_2O$),
125 g Natriumbikarbonat,
Äther, Kochsalz, starke Natronlauge.

Geräte: Pulverflasche 2000, Schüttelmaschine, Scheidetrichter 1000, 2 Fraktionierkolben 100 und 250.

Dauer: Etwa 2 Tage (½).

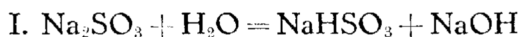
Ausführung: 100 g Lemongrasöl, 350 g Natriumsulfit, 125 g Natriumbikarbonat und 1 l Wasser in der 2-l-Flasche 4 Std. auf

der Schüttelmaschine schütteln. Danach das ungelöste Öl (Nichtaldehyde) im Scheidetrichter abtrennen und mit Äther aufnehmen. Die wäßrige Lösung wird zweckmäßigerweise vorher mit Kochsalz gesättigt, da sonst die Trennung in zwei Schichten nur schwer erfolgt. Der Äther wird abdestilliert, wobei ein von Citral fast freies Öl hinterbleibt, das verworfen werden kann. Die wäßrige ausgeätherte Lösung wird so lange mit starker Natronlauge versetzt, als sich Öl abscheidet. Dieses wird im Schütteltrichter mit Äther aufgenommen, abgetrennt, zwei- bis dreimal mit Kochsalzlösung gewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das Öl im Kohlensäurestrom im Vakuum fraktioniert. Kp_{14} 112°—114°.

Ausbeute: 60—70 g reines Citral.

Eigenschaften: Zitronenartig riechendes, hellgelbes Öl, das an der Luft verharzt, vom oben angegebenen Siedepunkt.

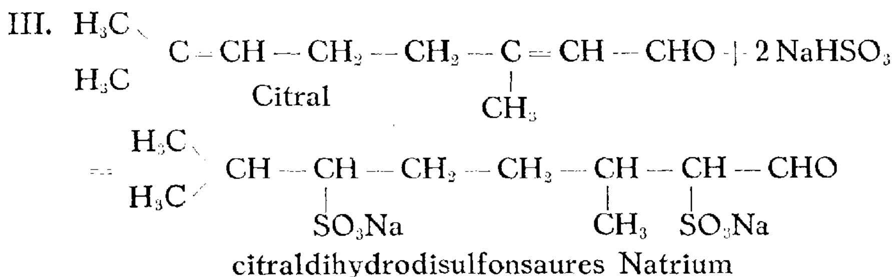
Vorgang: Das im Lemongrasöl enthaltene Citral reagiert als doppelt ungesättigter Aldehyd mit 2 Mol. Natriumbisulfit unter Bildung von wasserlöslichem citraldihydrodisulfonsaurem Natrium, wobei nur die beiden Doppelbindungen, nicht die Aldehydgruppe reagiert; das $NaHSO_3$ entsteht in erster Phase aus dem Na_2SO_3 und H_2O. Damit das dabei gebildete NaOH nicht wieder spaltend wirkt, setzt man $NaHCO_3$ zu:



I. $Na_2SO_3 + H_2O = NaHSO_3 + NaOH$



II. $NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O$



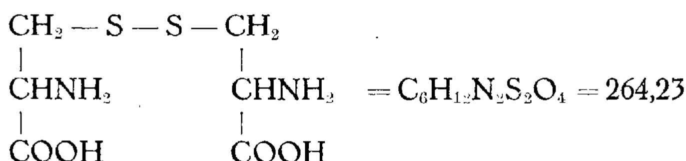
citraldihydrodisulfonsaures Natrium

Aus dem Natriumsalz kann durch Natronlauge das Citral wieder in Freiheit gesetzt werden.

Literatur: F. Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. 1898, **31**, 3297, 3336.

12. Stoffe verschiedener Gruppenzugehörigkeit

112. Cystin



$= C_6H_{12}N_2S_2O_4 = 264,23$

Ausgangsstoffe:

100 g Federn oder irgendein anderes Keratin (z. B. blonde Haare), das möglichst wenig dunklen Farbstoff enthalten soll,
300 g konz. Salzsäure,
40%ige Natronlauge,
etwa 30 ccm Eisessig,
10%iger Ammoniak.

Geräte: Rundkolben 1000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 4—5 Tage (½).

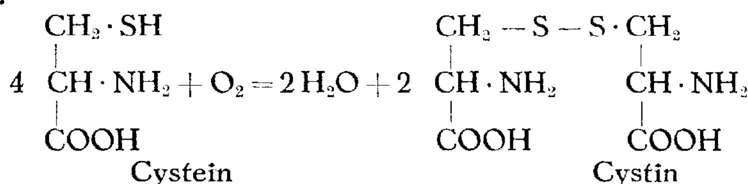
Ausführung: 100 g Federn oder Haare werden im Rundkolben mit 300 ccm konz. Salzsäure übergossen, dann am Rückflußkühler 6 Std. gekocht, wobei etwas Tierkohle zugesetzt wird. Nach dem Abkühlen wird die gleiche Menge Wasser zugesetzt und filtriert. Zu dem Filtrat wird unter Kühlung soviel konz. Natronlauge gesetzt, daß die Reaktion nur noch ganz schwach sauer ist. Dann werden 30 ccm Eisessig zugegeben und in den Eisschrank gestellt. Das Cystin kristallisiert nach einigen Tagen (4—5) aus. Die Mutterlauge wird eingeengt und noch einige Zeit bei 0° hingestellt. — Das Rohcystin ist noch sehr häufig durch Tyrosin verunreinigt (positive Millonsche Reaktion). Es wird zur Reinigung in 10 ccm 10%igem Ammoniak gelöst und mit Eisessig neutralisiert, worauf das Cystin meist in ziemlich reiner Form ausfällt. Das Umkristallisieren wird eventuell unter Zusatz von wenig Tierkohle wiederholt.

Ausbeute: Etwa 2,5 g aus blonden Haaren.

Eigenschaften: Das Cystin kristallisiert meist in regelmäßig sechsseitigen Platten. Es gibt langsam die Schwefelbleireaktion. Ausführung derselben: Einige Tr. Bleiazetatlösung werden mit verd. NaOH versetzt, zuerst fällt Bleihydroxyd aus, das sich beim Erwärmen in der Natronlauge löst. Wird diese Lösung mit Cystin gekocht, so schwärzt sich die Flüssigkeit. Cystin ist in kaltem

Wasser kaum löslich (1:9000), auch löst es sich nicht in Alkohol oder Äther, dagegen löst es sich in Ammoniak und Alkalien.

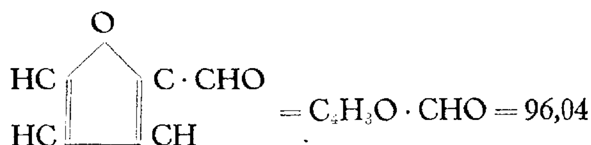
Bemerkungen: Durch Säurehydrolyse aus den schwefelhaltigen, eiweißartigen Keratinsubstanzen des Horns und der Haare entsteht unter anderem das Cystin, das im Harn vorkommt und auch Harnsteine bilden kann. Es ist als das Oxydationsprodukt des Cysteins aufzufassen, aus dem es auch durch Reduktion hergestellt werden kann.



Literatur: Wr. 206.

113. Furfurol

Furol, α-Furanaldehyd



Ausgangsstoffe: 200 g Kleie,
200 g konz. Schwefelsäure,
etwa 220 g Kochsalz,
300 ccm Äther,
Soda.

Geräte: Rundkolben 1000 und 2000 ccm, Baboblech, Erlenmeyer 750—1000, Scheidetrichter 500, Fraktionierkolben 20.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Die Kleie wird in dem großen Kolben mit einem Gemisch von 200 g konz. Schwefelsäure und 600 g Wasser vermengt und mittels Knierohr davon 600 ccm abdestilliert. Man neutralisiert das Destillat mit Soda und destilliert aus einem Literkolben nach Zusatz von 150 g Kochsalz nochmals 200 ccm ab. Dieses Destillat wird abermals mit Kochsalz (etwa 70 g) gesättigt und viermal mit je 75 ccm Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt das Furfurol als gelbbraun gefärbtes Öl zurück und kann durch Destillation aus einem kleinen Kölbchen gereinigt werden.

Ausbeute: Etwa 5 g.

Eigenschaften: Ähnlich wie Benzaldehyd und Zimtaldehyd riechende Flüssigkeit vom Kp 161°. D^{20} 1,1594. Löslich in 11 T. H_2O bei 13°.

Beim Versetzen mit einer essigsauren Lösung von Anilin entsteht eine schöne Rotfärbung und mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin ein Öl, das bald kristallisiert.

Vorgang: Die in der Kleie und in vielen anderen verholzten Pflanzenteilen enthaltenen Pentosane werden zu Pentosen aufgespalten, die bei der Destillation mit H_2SO_4 Furfurol liefern.

Bemerkungen: Furfurol ist ein heterozyklischer Aldehyd, verhält sich chemisch aber wie ein aromatischer Aldehyd, gibt also ein Oxim, Phenylhydrazon, ferner eine Reihe von Reaktionen, in denen die Analogie mit dem Benzaldehyd klar zum Ausdruck kommt.

Literatur: Liebigs Annalen 1860, **258**, 116; V. 1937, II, 737.

114. Hämin

Salzsaures Hämatin

$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl = 651{,}58$

(Darstellung nach Mörner.)

Ausgangsstoffe: 1 l Blut,
etwa 2300 ccm Alkohol (90%ig), vergällt,
17,5 ccm konz. Schwefelsäure,
8 ccm 25%ige Salzsäure.

Geräte: Rundkolben 4000—5000, Saugflasche 1000, mittlere und kleine Nutsche, Koliertuch.

Dauer: Einige Tage.

Ausführung: 1 l Blut wird mit 3 l Wasser gemischt. Das Gemisch wird, nachdem 10 ccm 1%ige Schwefelsäure zugesetzt worden sind, zum Sieden erhitzt. Das Koagulum wird abkoliert, ausgewaschen und scharf abgepreßt. Dann wird mit etwa 0,5 l 90%igem Alkohol angerieben und wieder scharf abgepreßt. Der Blutkuchen wird mit 1750 ccm 90%igem Alkohol, dem ein erkaltetes Gemisch von 17,5 ccm konz. Schwefelsäure und 17,5 ccm 90%igem Alkohol zugesetzt ist, verrieben und bei Zimmertemp. 1 Std. hingestellt. Dann wird koliert und ausgepreßt, die dunkel gefärbte Lösung wird nochmals filtriert. Das Filtrat wird rasch zum Sieden erhitzt und mit einem Gemisch von 8 ccm 25%iger Salzsäure und 12 ccm 90%igem Alkohol versetzt. Es wird dann abgekühlt. Nach zweitägigem Stehen wird der über dem Hämin stehende Alkohol abgegossen, der

Kristallbrei wird scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3—4 g.

Eigenschaften: Braunrote Kriställchen, unlöslich in H_2O, Alkohol, Essigsäure, HCl, NaOH, leicht löslich in Äther (violett), Chloroform (bordeauxrot), konz. NH_3 (rotbraun) und konz. H_2SO_4 (violett).

Bemerkungen: Der Farbstoff des Blutes ist das Hämoglobin, das durch Sauerstoffaufnahme in Oxyhämoglobin übergeht. Dieses besteht aus zwei Hauptteilen, dem eigentlichen Farbstoffteil, dem Hämatin, und einem Eiweißkörper. Durch Säuren wird aus dem Oxyhämoglobin das Hämatin abgespalten und bei Gegenwart von verd. HCl oder NaCl daraus das salzsaure Hämatin oder Hämin gebildet. Durch konz. HCl kann man dem Hämin das Fe entziehen, wodurch der eisenfreie Farbstoff, das Hämatoporphyrin ($C_{34}H_{38}N_4O_6$), entsteht.

Literatur: Wr. 212.

115. Keratinum

Keratin, Hornstoff

Ausgangsstoffe: 20 g Federkiele,
100 ccm Alkohol,
100 ccm Äther,
200 g Eisessig.

Geräte: Rundkolben 250, Glasplatten.

Dauer: 4—6 Tage (1/4).

Ausführung: 20 g feingeschnittene Hühner- oder Gänsefederkiele werden 10 Std. lang mit 1 l Wasser digeriert und nach dem Abgießen mit einer Mischung von 100 ccm Alkohol und 100 ccm Äther ebenfalls 10 Std. mazeriert, worauf der getrocknete Rückstand mit 200 g (190 ccm) Eisessig im Rundkolben auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler 40—50 Std. schwach gekocht wird. Die erhaltene Lösung wird filtriert, der Eisessig vom Filtrat bis zur Sirupkonsistenz des Rückstandes abdestilliert und dann auf Glasplatten ausgegossen oder aufgestrichen. Nach dem Trocknen bei höchstens 90° stößt man das Keratin in Lamellenform mit dem Spatel von der Glasplatte ab, pulvert und trocknet im Exsikkator.

Ausbeute: Etwa 6—9 g.

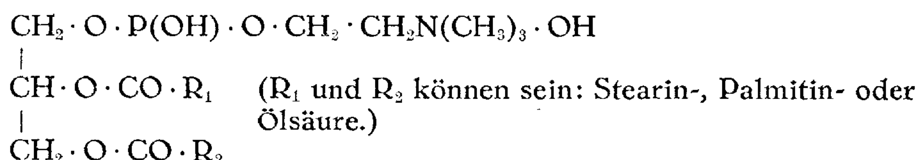
Eigenschaften: Gelbliche Blättchen, löslich in Eisessig I und Ammoniak II. (I = 7 : 100; II = 7 : 50 Liq. Ammon. caust. + 50 Spir. dilut.) Diese Lösungen können zum Keratinieren von Pillen dienen; je nach der Art der Pillen nimmt man I oder II.

Bemerkungen: Keratine sind die sogenannten Hornsubstanzen. Sie sind durch ihren hohen Schwefelgehalt ausgezeichnet, ferner durch Unlöslichkeit in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Man rechnet sie zu den Proteinoiden oder Albuminoiden, den Gerüsteiweißstoffen, zu denen auch Kollagene oder Leimsubstanzen, Elastin, Fibroin, Spongin usw. gehören.

Literatur: B. II, 177.

116. Lecithinum ex Ovo

Lezithin aus Eiern



Ausgangsstoffe: 5 Eigelb = etwa 90 g (oder Trockeneigelb),
200 ccm Azeton,
100 ccm Alkohol,
300 ccm Chloroform.

Geräte: Soxhletapparatur.

Dauer: 1 Tag (1/4).

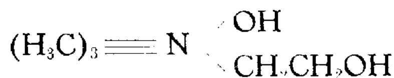
Ausführung: In einem Erlenmeyerkolben schüttelt man das gut vom Eiweiß abgetrennte Eigelb fünfmal zur Entfernung des Fettes und des Cholesterins mit je 40 ccm Azeton oder Essigester aus. Die Lösung wird abgegossen und kann verworfen werden. Die zurückbleibende krümelige Masse wird auf einem Tonteller getrocknet und dann im Soxhletapparat zunächst nochmals einige Zeit mit Azeton (Azetonlösung zum ersten Azetonauszug!), bis die Masse farblos geworden ist und 1 Tropfen des Extraktes beim Verdunsten keinen Fettrückstand mehr hinterläßt, extrahiert. Dann wechselt man das Extraktionskölbchen und extrahiert einige Stunden weiter mit Alkohol. Der Alkoholextrakt wird nochmals in einer Mischung aus gleichen T. Alkohol und Chloroform gelöst, filtriert und auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale eingedampft. Schließlich wird im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Zurück bleibt eine zähe braune Masse.

Ausbeute: 4—6 g.

Eigenschaften: Wachsartige, gelbbraune Masse, optisch aktiv, die mit H_2O aufquillt. P_2O_5-Gehalt 8—9 %, N-Gehalt 1,77 %. Die weingeistige Lösung (0,5 + 10) gibt mit weingeistiger Kadmium-

chloridlösung (0,2 + 2) einen starken weißen bis gelben Niederschlag.

Bemerkungen: Die Lezithine sind für die Lebensvorgänge in den tierischen und pflanzlichen Zellen von größter Wichtigkeit. Sie finden sich besonders reichlich im Gehirn, im Rückenmark und in der Nervensubstanz, sowie zu etwa 9,5 % in den Hühnereidottern. Chemisch stehen sie den Fetten nahe, insofern als sie Fettsäure-Glyzerinester sind; außerdem ist an dem Aufbau 1 Mol. Phosphorsäure (Glyzerinphosphorsäure) und 1 Mol. Cholin



$$(H_3C)_3 \equiv N \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH_2CH_2OH \end{matrix}$$

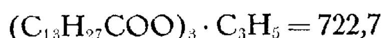
beteiligt (siehe obige Formel).

Wegen der Alkohollöslichkeit des Lezithins kann man den Lezithingehalt von Präparaten leicht durch Bestimmung der alkohollöslichen Phosphorsäure ermitteln.

Literatur: Schw. 138; H. II, 78.

117. Myristin

Myristinsäure-Glyzerinester



$$(C_{13}H_{27}COO)_3 \cdot C_3H_5 = 722{,}7$$

Ausgangsstoffe:

100 g Muskatnußöl (Ol. Nucistae oder Ol. Myristicae expressum),
etwa 600 ccm vergällter Alkohol,
etwa 500 ccm Äther.

Geräte: Saugflasche 500, große Nutsche, Heißwassertrichter.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man erhitzt 100 g Muskatnußöl mit 300 ccm 90%igem Alkohol 1 Std. lang im Wasserbad am Rückfluß. Nach 24stünd. Stehen saugt man ab und wäscht mit 50 ccm Alkohol nach. Der Rückstand ist nochmals in der gleichen Weise mit 200 ccm Alkohol auszuziehen. Man löst dann den alkoholunlöslichen Teil in 500 ccm siedendem Äther, setzt etwas Tierkohle zu, filtriert durch einen Warmwassertrichter und läßt zur Kristallisation stehen. Die sich ausscheidenden Kristalle werden auf einer großen Nutsche gesammelt, mit wenig 96%igem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Eventuell nochmals umzukristallisieren.

Ausbeute: 35—40 g.

Eigenschaften: Geruchlose, weiße Kristalle, F. etwa 55°; in kaltem Alkohol schwer löslich.

Vorgang: Durch Extraktion mit Alkohol werden Farbstoffe und ätherisches Öl vom Myristin, dem Myristinsäure-Glyzerinester, getrennt.

Bemerkungen: Muskatnußöl enthält neben dem Hauptbestandteil, dem Myristin, noch freie Myristinsäure, gewöhnliche Fette, Farbstoffe und etwa 6% ätherisches Öl.

Literatur: W. 62; H. II, 192.

118. Pektin

aus Zitronenschalen

Ausgangsstoffe:

10 Zitronen,
etwa 250—300 ccm vergällter Alkohol (mit Methylalkohol),
etwa 4 l verd. Salzsäure (4 g rauch. $HCl + 4000 H_2O$).

Geräte: Größerer Extraktionsapparat, Kolben 2000, Dialysierapparat, Porzellanschale 1000—2000, größere Nutsche und Saugflasche 500, Tonteller, großer Trichter, Filtrierstutzen 3000.

Dauer: Etwa 5—6 Tage (1/2).

Ausführung: 10 Zitronen werden möglichst dünn geschält oder mittels Reibeisen abgerieben. Aus der gelben Schale kann — mit geringer Ausbeute — mittels Wasserdampfdestillation Zitronenöl gewonnen werden. Die geschälten Zitronen werden gut ausgepreßt und der erhaltene Saft zur Darstellung von Zitronensäure (Präp. 32) verwendet. Die weißen Zitronenschalen werden durch einen „Wolf" gedreht und im Extraktionsapparat mit Alkohol erschöpfend ausgezogen. Der alkohol. Auszug wird verworfen. Dann wird der Rückstand bei höchstens 65° (etwa auf dem Heizungskörper) getrocknet und 8 Std. unter öfterem Umschütteln mit 1½ l etwa 0,05%iger Salzsäure bei etwa 90° stehengelassen. Nach dieser Zeit koliert man heiß durch ein Tuch, preßt ab und saugt noch heiß durch eine große Nutsche. Das Filtrat wird 2 Tage gegen obige verd. Salzsäure in einem Pergamentpapierbeutel dialysiert (morgens und abends äußere Flüssigkeit wechseln) und die dialysierte Lösung auf dem Wasserbad auf etwa 1/10 ihres Vol. eingedampft. Nach der Abkühlung wird unter gutem Umrühren durch tropfenweisen Zusatz von vergälltem Alkohol (etwa 50—100 ccm) das Pektin ausgeflockt, auf der Nutsche durch gelindes Saugen abfiltriert und auf der Nutsche zur Entfernung der noch anhaftenden Salzsäure zweimal mit reichlich Alkohol durchgerührt und trockengesaugt. Dann streicht man auf einen Tonteller, läßt erst an der Luft und dann im Trockenschrank bei niederer Temp. trocknen.

Eigenschaften: Pergamentähnliche, weiß bis schwach gelbliche Blättchen, stark quellfähig, in Wasser kolloidal löslich. Die Viskosität einer solchen Lösung ist bei gleicher Konzentration größer als die von Gelatine.

Ausbeute: 15—20 g.

Bemerkungen: Pektin oder Pektinstoffe sind die Zellulose begleitende komplexe Polysaccharide, die als Kittsubstanz in den fleischigen Pflanzenteilen dieselbe Rolle spielt wie das Lignin in der verholzten Membran. Vielleicht sind die Pektinstoffe Muttersubstanzen des Lignins. In unverändertem Zustand läßt sich Pektin nicht gewinnen. Durch kochendes Wasser, Säuren, Alkalien oder Enzyme wird es hydrolytisch gespalten, wobei zunächst ein Gemisch entsteht von 20—30 % Araban und 70—80 % Ca-Mg-Salz der Pektinsäure ($C_{41}H_{60}O_{36}$), die bei vollständiger Hydrolyse (+ 9 H_2O) in 4 Mol. d-Galakturonsäure 2 Mol. Methylalkohol, 2 Mol. Essigsäure und je 1 Mol. l-Arabinose und d-Galaktose zerfällt.

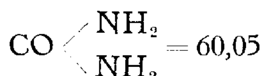
Literatur: Chem. Zentralblatt 1926, II, 836.

Anschlußpräparat: Zitronensäure 32.

119. Urea

Carbamid, Harnstoff

(aus Harn)



$$CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} = 60{,}05$$

Ausgangsstoffe:

2 l Harn,
400 ccm mit Methanol vergällter 96 %iger Alkohol,
konz. Salpetersäure (D = 1,4).

Geräte: Porzellanschalen 500 und 1000, Filtrierstutzen oder Becherglas 500, Reibschale 500, kleine Nutsche und Saugflasche, Tonteller.

Dauer: 2 Tage.

Ausführung: 2 l frischer Harn werden in einer 1-l-Porzellanschale anfangs auf dem Drahtnetz auf freier Flamme bis auf die Hälfte, dann auf dem Wasserbad bis zum dünnen Sirup eingeengt. Es darf nicht zu weit eingedampft werden, da der Harnstoff bei unvorsichtigem Erhitzen leicht zerstört wird. Nach dem Abkühlen wird der sirupöse Rückstand mit 200 ccm 96 %igem vergälltem Alkohol gefällt; hierbei ist die Flüssigkeit mit einem Glasstab gut durchzuführen. Nach dem völligen Absitzenlassen des meist klebrigen Niederschlages wird durch ein Faltenfilter filtriert und das

Filtrat auf dem Wasserbad wieder zum dünnen Sirup, d. h. auf etwa 100 ccm eingeengt. Dann wird der Sirup in einem ½-l-Stutzen oder einem Becherglas in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt und mit dem gleichen Vol. einer gleichfalls auf 0° abgekühlten Mischung von 1 T. konz. Salpetersäure (D = 1,4) und 1 T. Wasser unter Umrühren kubikzentimeterweise versetzt. Die Flüssigkeit darf sich bei dieser Operation unter keinen Umständen erhitzen oder gar anfangen zu schäumen. Die Temp. ist sorgfältig mit dem Thermometer zu kontrollieren. Wird die Flüssigkeit zu heiß, so kann durch die Einwirkung der starken Salpetersäure in der Wärme der Harnstoff zersetzt werden. Der entstandene Kristallbrei von salpetersaurem Harnstoff wird abgenutscht, gut mit einem Porzellanspatel zusammengepreßt und mit 5—10 ccm eiskalter Salpetersäure (wie oben 1 + 1) nachgewaschen. Dann löst man den braunen Kristallkuchen in etwa 200 ccm kaltem Wasser in einer Porzellanschale auf und setzt von einer Aufschwemmung von Bariumkarbonat, hergestellt durch Anreiben von etwa 100 g Bariumkarbonat mit 200 ccm Wasser, so lange hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit nach Beendigung der CO_2-Entwicklung nur noch ganz schwach sauer reagiert. Ohne zu filtrieren, wird jetzt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne gebracht, mit 200 ccm warmem, vergälltem 96%igen Alkohol aufgenommen, filtriert und das hellgelbe Filtrat in einer Porzellanschale auf etwa 50 ccm eingeengt und zur Kristallisation beiseitegestellt. Ist der Sirup zu einem Kristallbrei erstarrt, so streicht man ihn in dünner Schicht auf einen Tonteller, der die gefärbte Mutterlauge vollkommen aufsaugt. Der zurückbleibende fast weiße Harnstoff wird dann noch einmal aus wenig heißem Wasser unter Zusatz einer Messerspitze Tierkohle umkristallisiert. Nach dem Abnutschen wird er zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt.

Ausbeute: 7—10 g.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose, lange, dünne Prismen, F. = 132,5°.

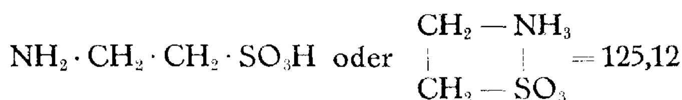
Vorgang: Der im Harn normalerweise zu etwa 2% vorhandene Harnstoff wird durch Alkohol von den übrigen Salzen und Begleitstoffen getrennt und mit Salpetersäure in das schwer lösliche Nitrat übergeführt. Aus diesem wird durch Bariumkarbonat wieder der Harnstoff freigemacht, mit Alkohol aufgenommen und schließlich aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute bei der Darstellung entspricht bei weitem nicht der im Harn vorhandenen Menge, da die Aufarbeitung mit großen Verlusten verbunden ist.

Bemerkungen: Soweit die Eiweißstoffe nicht zum Aufbau des Körpers gebraucht werden, erfahren sie im Organismus der fleischfressenden Tiere und der Menschen einen Abbau bis zum Harn-

stoff, von dem ein erwachsener Mensch täglich gegen 30 g mit Hilfe der Nieren durch den Harn ausscheidet. Bezüglich des Eiweißabbaus bei Reptilien und Vögeln siehe unter Acid. uricum, Präp. 50.

120. Taurin

Amino-isaethionsäure



$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ oder $\begin{matrix} CH_2 - NH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - SO_3 \end{matrix} = 125{,}12$

Ausgangsstoffe: 2 l Rindergalle,
500 g Salzsäure (12,5 %ig),
etwa 600 ccm Alkohol (95 %ig, vergällt).

Geräte: Rundkolben 3000, Porzellanschale 2000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Die Galle wird 4½ Std. mit 500 ccm verd. Salzsäure auf dem Baboblech gekocht. Das nach dem Abfiltrieren von den dunklen harzigen Ausscheidungen (diese können auf Gallensäuren verarbeitet werden!) erhaltene Filtrat wird auf dem Wasserbad stark eingedampft, nochmals filtriert und in einer kleinen Schale vollends zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird nochmals in etwa 50 ccm 5%iger, warmer Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt, filtriert und das Filtrat mit etwa 500 ccm Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Taurin ab, das abgesaugt und mit dem inzwischen abdestillierten Alkohol nochmals in gleicher Weise gefällt wird.

Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Farbloses, leicht in Wasser lösliches Salz. Unlösl. in absol. Alkohol. Färbt sich mit Phenol und Hypochlorit intensiv blau.

Vorgang: Das Taurin, ein Abbauprodukt des Cystins (siehe Präp. 112), ist in der Galle mit Cholsäure und Desoxycholsäure amidartig gebunden als Taurochol- bzw. Taurodesoxycholsäure vorhanden. Durch Verseifung mit Salzsäure wird der stickstoffhaltige Paarling, das Taurin, abgespalten.

Literatur: Wr. 223.

Alphabetisches Sachregister

Mit Angabe der Seitenzahlen

(Die pharmazeutischen Bezeichnungen bzw. Hauptüberschriften sind fett gedruckt!)

A.